

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**



**TESIS**

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL  
DEL MARCO DE IMIDAZOLATO ZEOLÍTICO 67 POR  
EL MÉTODO DE HAND MILLING”**

**PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO  
EN CIENCIAS EN FÍSICA**

**ELABORADO POR:**

**MARCELO NICANOR DÍAZ SORIANO**

**ASESOR:**

**Dr. ANTONIO NOLBERTO LAZO JARA**

**LIMA – PERÚ**

**2022**

*A mis padres, hermana y  
pareja, por su apoyo y  
cariño incondicional.*

## **Agradecimientos**

Deseo expresar mi agradecimiento a aquellas personas e instituciones que me apoyaron en este trabajo de tesis:

Agradezco a mi asesor, el Dr. Antonio Nolberto Lazo Jara, por su orientación y apoyo en todo el desarrollo de este trabajo

Al Dr. Héctor Loro por sus sugerencias, seguimiento y comprensión en todas las fases de esta tesis.

Mi especial agradecimiento a mis compañeros de investigación, Jean Rodríguez, Giancarlo Quispe y Rolando Quispe por sus comentarios y apoyo en la mejora de detalles en esta tesis.

Agradezco al Dr. Carlos Landauro del Laboratorio del Grupo de Investigación en Materia Condensada de la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM por las sugerencia y apoyo en los análisis DRX realizados para este trabajo.

También al Dr. Jesiel Carvalho del Laboratorio del Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação CRTI Universidade Federal de Goiás - Brasil.

Finalmente, agradecer al programa de maestría de la Universidad Nacional de ingeniería UNI-CONCYTEC, por el financiamiento recibido.

# Índice de contenidos

**Resumen**

**Abstract**

**Introducción .....1**

**Capítulo 1. Materiales cristalinos y compuestos organometálicos.....3**

1.1. Sólidos cristalinos .....3

1.2. Compuestos zeolíticos .....6

1.2.1. Estructura química .....7

1.3. Compuestos organometálicos .....9

1.4. Marcos de imidazolato zeolítico .....10

1.4.1. Estructura química de los ZIF .....11

**Capítulo 2. Síntesis y métodos de caracterización .....16**

2.1. Síntesis del ZIF-67 .....17

2.2. Filtración de muestra líquida a través de ZIF-67 .....22

2.3. Técnicas de caracterización .....23

2.3.1. Difracción de rayos X.....23

2.3.2. Fisisorción de nitrógeno .....25

2.3.3. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier .....27

2.3.4. Microscopía electrónica de barrido y de transmisión.....29

2.3.5. Espectroscopia de emisión por plasma de acoplamiento inductivo .....30

**Capítulo 3. Resultados y análisis .....32**

3.1. Caracterización estructural por difracción de rayos X del ZIF-67 .....32

3.1.1. Refinamiento Rietveld de la muestra sintetizada .....33

3.2. Análisis del ZIF-67 mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) .....35

3.3. Análisis porosimétrico y de área superficial del ZIF-67 mediante fisisorción de nitrógeno .....36

3.4. Análisis morfológico del ZIF-67 mediante microscopia electrónica de barrido y de transmisión.....37

3.5. Análisis mediante la técnica de plasma de acoplamiento inductivo de la muestra filtrada.....39

<b>Capítulo 4. Conclusiones.....</b>	<b>42</b>
4.1. Conclusiones .....	42
4.2. Sugerencias y perspectivas futuras .....	43
<b>Apéndice .....</b>	<b>47</b>
A.1. Área superficial específica .....	47
A.2. Tamaño de poro promedio .....	48

## Índice de figuras

Figura 1.1. Esquemas de las estructuras cristalina del cuarzo y amorfa del vidrio .....	3
Figura 1.2. Teselado de Penrose para representar la estructura de un cuasicristal.....	3
Figura 1.3. Red periódica bidimensional generada a partir de operaciones de traslación de la celda unitaria.....	4
Figura 1.4. Esquema de una celda unitaria indicando sus parámetros de red (a, b y c) y los ángulos interaxiales ( $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ ).....	5
Figura 1.5. Celdas unitarias de las redes de Bravais según el sistema cristalino .....	6
Figura 1.6. Estructura tetraédrica del ion ortosilicato, el cual conforma la unidad estructural primaria de las zeolitas .....	8
Figura 1.7. Formación de $145^\circ$ en una molécula Si-O-Si, conduciendo al ensamblado de las estructuras de una zeolita con unidades tetraédricas .....	8
Figura 1.8. Unidades de construcción de armazones (cages) que constituyen las estructuras cristalinas de las zeolitas .....	9
Figura 1.9. Ejemplos de estructuras porosas en los tres tipos de compuestos organometálicos resaltando las cavidades en las celdas unitarias. ....	10
Figura 1.10. Representaciones moleculares de los ligandos imidazolatos que conforman parte de las estructuras de los ZIF .....	11
Figura 1.11. Comparación de unidades de construcción entre una zeolita y un ZIF.....	12
Figura 1.12. Estructuras atómicas de diversos ZIF exhibiendo una morfología tipo armazón generando cavidades en su interior (esferas amarillas).....	13
Figura 1.13. Estructura de armazón tipo sodalita, los vértices de los tetraedros son átomos de nitrógeno rodeando un átomo de zinc para el ZIF-8 y de cobalto para el ZIF-67 .....	14
Figura 1.14. Patrones de DRX de ZIF-67 sintetizado bajo asistencia por microondas para (a) 0 min, (b) 1 min, (c) 5 min .....	16
Figura 1.15. Imagen SEM de cristales de ZIF-67 .....	16
Figura 1.16. Isotermas de adsorción-desorción N <sub>2</sub> de ZIF-67. Imagen tomada de la referencia.....	16
Figura 2.1. (a) Mezcla viscosa al iniciar el proceso de molienda. (b) Muestra molida sólida de tono palo rosa 30 min después de iniciado el proceso.....	19
Figura 2.2. (a) Mezcla de etanol y muestra bruta distribuida en seis tubos centrifugadores. (b) Secado de la muestra lavada en un horno de resistencia a $65^\circ\text{C}$ durante 1 h.. .....	20
Figura 2.3. Muestra relevante precipitada bajo etanol después del (a) primer, (b) segundo	

y (c) tercer ciclo del lavado en la centrífuga..	21
Figura 2.4. (a) Mezcla extraída después del lavado. (b) Muestra sólida secada en el horno de resistencia. (c) Muestra final en forma de polvo fino de color azul púrpura.	21
Figura 2.5. Diagrama de flujo del proceso de síntesis del ZIF-67.	21
Figura 2.6. Muestra de suelo precipitado en un galón y del líquido extraído.	22
Figura 2.7. Sistema de filtración columnar de líquidos a través de ZIF-67.	23
Figura 2.8. Interferencia constructiva de rayos X sobre un par de planos de difracción.	24
Figura 2.9. Equipo de difracción de rayos X Bruker Focus D8.	25
Figura 2.10. Adhesión de las moléculas de nitrógeno gaseoso según el modelo de multicapas.	26
Figura 2.11. Tipos de isothermas de adsorción por fisorción en sólidos.	26
Figura 2.12. Componentes internos del espectrómetro FTIR Bruker Vertex 70	27
Figura 2.13. Modos de vibración molecular	28
Figura 2.14. Equipo FTIR del CRTI de la Universidad Federal de Goiás	29
Figura 2.15. Comparación entre las componentes funcionales de un microscopio electrónico de transmisión (MET) y uno de barrido (MEB).	30
Figura 2.16. Esquema del mecanismo interno de un espectrómetro ICP	31
Figura 3.1. Difractogramas de la muestra molida y de la muestra lavada.	33
Figura 3.2. Patrón experimental, calculado, posición de picos y desviación obtenidas mediante refinamiento Rietveld de la muestra lavada.	34
Figura 3.3. Esquema de la estructura atómica del ZIF-67	34
Figura 3.4. Espectrograma FTIR de la muestra lavada	35
Figura 3.5. Isotherma de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> de la muestra ZIF-67 (M-CL).	36
Figura 3.6. Volumen de poro acumulativo y distribución de tamaño de poro H-K de la muestra ZIF-67 (M-CL)	37
Figura 3.7. Imágenes por MEB de la muestra M-CL-ZIF67 bajo una ampliación de (a) 1000, (b) 5000, (c) 10000 y (d) 20000	38
Figura 3.8. Imágenes por MET de la muestra M-CL-ZIF67 a una escala de (a) 1 μm, (b) 200 nm.	39
Figura 3.9. Concentración de elementos químicos presentes en el líquido original y filtrado con ZIF-67	41

## Índice de tablas

Tabla 1.1. Composición química de los principales imidazolatos presentes en los ZIF y representados en la figura 1.10 .....	11
Tabla 1.2. Fórmula molecular y tipo de red estructural de los ZIF .....	12
Tabla 1.3. Lista de los principales métodos de síntesis del ZIF-8.....	14
Tabla 2.1. Relaciones estequiométricas de las masas de los reactivos.....	18
Tabla 3.1. Modelo estructural del ZIF-67 .....	34
Tabla 3.2. Concentraciones de los elementos del líquido filtrado detectados por ICP ...	40



## Resumen

En el presente trabajo se describe el proceso de síntesis del marco de imidazolato zeolítico 67 (ZIF-67) policristalino, en el cual se empleó la técnica de *hand-milling* y de lavado por centrifugación. El análisis por difracción de rayos X muestran que el ZIF-67 posee una estructura cristalina tipo cúbica centrada en el cuerpo de parámetro de red de 17.01 Å tipo armazón. El análisis de área superficial y porosimétrico arrojan que ZIF-67 posee un tamaño de poro promedio de 1.6 nm y un área superficial específica de 1966.37 m<sup>2</sup>/g. Se estudió la filtración a través del ZIF-67 de una suspensión extraída de una muestra de suelo de la zona de relave de la planta piloto concentradora de la FIGMM-UNI, cuyo análisis por plasma de acoplamiento inductivo arroja que el compuesto sintetizado tiene la capacidad de adsorber un promedio de 94% de los diferentes elementos presentes en la suspensión, además, se evidencia la disolución parcial de ZIF-67 en este proceso.

## Abstract

In this work, we described the synthesis process of the polycrystalline zeolitic imidazolate framework 67 (ZIF-67), in which it was used the technique of hand milling and centrifugal washing. X-ray diffraction analysis shows that ZIF-67 possesses a body centred cubic-like crystalline structure with a lattice parameter 17.01 Å. The BET analysis shows the average size of porous in ZIF-67 is 1.6 nm and it has a specific superficial area of 1966.37 m<sup>2</sup>/g. We studied the filtration through ZIF-67 of a suspension extracted from a soil sample from the tailings zone of the FIGMM-UNI's pilot plant. The analysis by inductively coupled plasma (ICP) shows the synthesized compound has the average capacity of adsorption of 94% of different elements from the suspension; furthermore, the presence of cobalt in the filtered sample evidences the partial decomposition about ZIF-67 in this process.

## Introducción

El estudio de los materiales sintéticos es relevante en la ciencia e ingeniería, ya que, en contraposición con los materiales naturales, se tiene el control de los procesos de producción mediante la variación de parámetros específicos durante la síntesis de tal material, los cuales, de acuerdo con los resultados de la caracterización en cada caso, se regulan de acuerdo con una necesidad específica. Estos materiales poder ser de uso común como el acero, el bronce, los cerámicos polímeros, hasta materiales complejos como superconductores, nanomateriales, películas delgadas, etc., las cuales poseen aplicaciones dirigidas a múltiples áreas como la electrónica, el medio ambiente, la medicina, etc. [1]

Una familia de materiales sintéticos en estado sólido son los denominados marcos de imidazolato zeolítico o simplemente ZIF<sup>1</sup>, también conocidos como armazones o enrejados, los cuales son un tipo de marcos organometálicos (MOF<sup>2</sup>) con estructuras cristalinas isomórficas a las zeolitas (aluminosilicatos naturales), poseyendo una morfología microporosa con elevadas áreas superficiales específicas, como es en el caso del ZIF-67 con un valor de 1725 m<sup>2</sup>/g (área BET) obtenido mediante un método solvotermal. Además de esta relevante propiedad, los ZIF poseen una alta estabilidad térmica y química [2]. La estructura atómica de estos compuestos corresponde a la sustitución de las unidades tetraédricas de (O-Al/Si-O), constituyentes de las zeolitas, por unidades de (Im-M-Im), donde “M” representa un elemento metálico, en su mayoría cobalto o zinc, y siendo “Im” un ligando imidazolato obtenido a partir de un compuesto orgánico específico. La importancia del estudio de estos compuestos radica su amplia gama de aplicaciones tales como la producción de catalizadores, la captura de gases, fabricación de sistemas de filtración, el transporte de fármacos o la producción de supercapacitores [3, 4, 5].

Diversos tipos de ZIF han sido reportados y codificados según el orden de publicación de cada uno de ellos, los cuales han sido sintetizados mediante diversas técnicas tales como los métodos solvotermal, mecano-químico, asistencia por microondas, hidrotermal, etc. [6]; exhibiendo las propiedades mencionadas líneas arriba.

---

<sup>1</sup> De la expresión en inglés “*zeolitic imidazolate framework*” (ZIF).

<sup>2</sup> De la expresión en inglés “*metal-organic framework*” (MOF).

Particularmente, se ha recurrido al uso de los ZIF-8 y ZIF-67 en aplicaciones de captura de CO<sub>2</sub>, entre otros gases, convirtiéndose estas sustancias en filtros.

Esta investigación tiene como objetivo general efectuar la síntesis del ZIF-67 o mediante el método de *hand-milling* (molienda manual), con el fin de describir sus propiedades físicas del mediante métodos experimentales tales como la difracción de rayos X, la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, la fisisorción de nitrógeno y la microscopia electrónica de barrido y transmisión. Para ello, se realiza la Además, se desea describir la capacidad de filtración del ZIF-67 a través de medidas por espectroscopia de emisión por plasma de acoplamiento inductivo en un experimento de filtración de una suspensión conformada por una muestra del suelo de la zona de relave de la planta piloto concentradora de la FIGMM-UNI disuelta en agua para valorar la capacidad de adsorción del ZIF-67 de iones metálicos con la finalidad de crear prototipos de filtros que podrían ser aplicados a la descontaminación de suelos o líquidos.

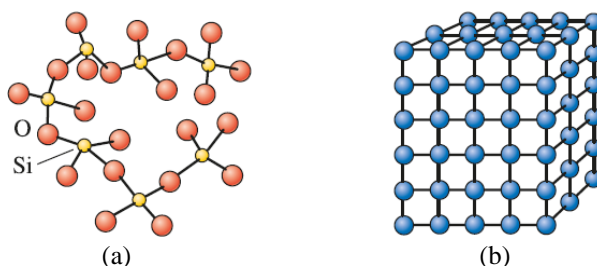
El presente trabajo está compuesto por cuatro capítulos; en el primer capítulo se presentan los antecedentes del material en estudio y materiales relacionados, los métodos de síntesis empleado y las aplicaciones dadas; el segundo capítulo detalla los métodos, técnicas y procesos experimentales empleados en esta investigación tales como la síntesis de ZIF-67 y su aplicación en filtración; en el siguiente capítulo se muestran los resultados obtenidos y un análisis de estos mediante diversas técnicas experimentales, finalmente se presentan las conclusiones de la discusión de resultados de la caracterización del material y algunas sugerencias para trabajos futuros.

# Capítulo 1

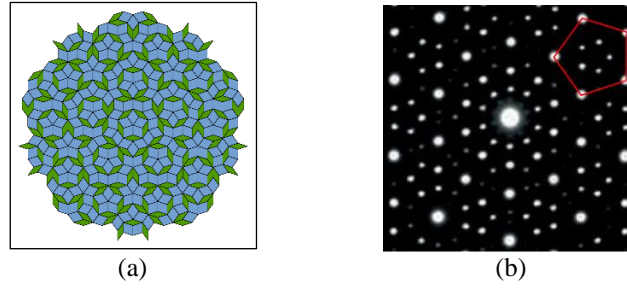
## Materiales cristalinos y compuestos organometálicos

### 1.1. Sólidos cristalinos

Los materiales sólidos tienen una amplia diversidad de características con las cuales estos pueden ser clasificados, por ejemplo, de acuerdo con el enlace químico que presentan, estos materiales pueden ser iónicos, covalentes, moleculares o metálicos; por otro lado, según el ordenamiento que presenten las unidades que los conforman (átomos, iones o moléculas), estos pueden ser cristalinos, cuasicristalinos o amorfos. Un sólido cristalino es aquel que posee una distribución atómica ordenada y periódica a largo de toda su extensión, denominada estructura cristalina. Por otro lado, aquellos materiales que carecen de una estructura cristalina presentando un desorden en las posiciones espaciales de sus átomos o iones, se denominan sólidos amorfos. En 1984, Dan Schetman *et al* [7]., estudiando los compuestos de aluminio con manganeso, obtuvo accidentalmente una aleación que presentaba una estructura interna atípica que violaba las reglas de la cristalografía clásica (la cual describe los sólidos cristalinos convencionales con ejes de simetrías de rotación de órdenes 2, 3, 4 o 6); este tipo de estructuras presentan un ordenamiento aperiódico, pero, a diferencia de las estructuras amorfas, estas poseen simetrías de rotación (órdenes 5, 8 o 10), por lo que son denominados cuasicristales.



**Figura 1.1.** Esquemas de las estructuras (a) amorfa del vidrio y (b) cristalina de los metales. Imagen tomada de la referencia [35].

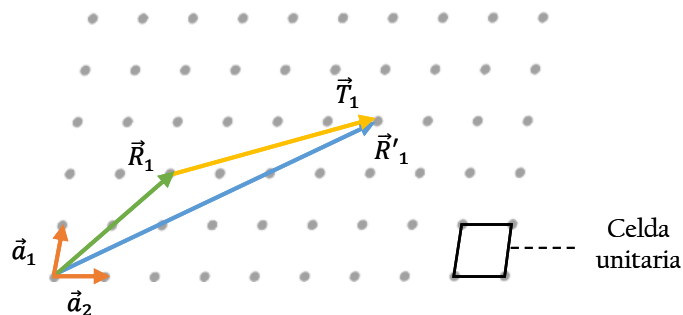


**Figura 1.2.** (a) Teselado de Penrose para representar la estructura de un cuasicristal. (b) Patrón de difracción de electrones mostrando una simetría de rotación de orden 5 correspondiente a cuasicristales. Imágenes tomadas de las referencias [8] y [9].

Una estructura cristalina está constituida por la composición de una red periódica tridimensional y una base atómica<sup>3</sup>. Una red periódica consiste en un conjunto de puntos en el espacio generados a partir de un vector de posición  $\vec{R}$ , teniendo como base vectorial a los denominados vectores primitivos  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  y  $\vec{a}_3$ , los cuales se definen a partir de las características geométricas de cada red. La base atómica es el conjunto de átomos, iones o moléculas que se posicionan espacialmente en los puntos de la red. Para describir en totalidad la estructura de un cristal ideal, es decir, aquel que mantiene una homogeneidad a lo largo de toda su extensión, se define un vector de traslación  $\vec{T} = m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3$  tal que

$$\vec{R}' = \vec{R} + \vec{T} \quad (1.1)$$

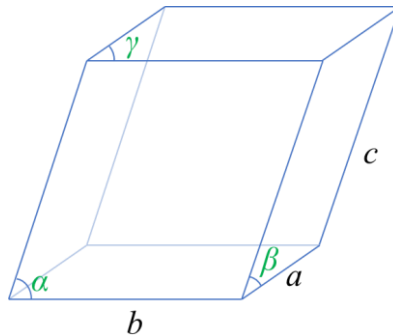
siendo  $m_1, m_2$  y  $m_3$  números enteros, y  $\vec{R}'$  representa cada una de las posiciones atómicas del sólido generándose un arreglo geométrico ordenado y periódico. Este procedimiento se puede apreciar de manera esquemática para una red bidimensional con vectores base  $\vec{a}_1$  y  $\vec{a}_2$  presentada en la figura 1.3.



**Figura 1.3.** Red periódica bidimensional generada a partir de operaciones de traslación de la celda unitaria.

<sup>3</sup> Dependiendo de las características de los enlaces químicos en el sólido, la base también podría ser iónica o molecular.

Para analizar de manera íntegra la estructura de un cristal ideal, es suficiente considerar solo una porción de la red tridimensional, la cual, mediante operaciones traslación, debe ser capaz de generar toda la estructura cristalina. Una de las alternativas que cumple dicha condición es la denominada celda unitaria, la cual tiene la propiedad de presentar el volumen mínimo capaz de reproducir dicha red y cuyas propiedades geométricas tales como los parámetros de red y los ángulos interaxiales (figura 1.4), forman parte de la identidad de un cristal.



**Figura 1.4.** Esquema de una celda unitaria indicando sus parámetros de red ( $a$ ,  $b$  y  $c$ ) y los ángulos interaxiales ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ).

En el sentido mencionado líneas arribos y de acuerdo con la ecuación 1.1, un sólido cristalino posee una simetría de traslación teniendo como patrón de repetición a la celda unitaria. Bajo estos conceptos se descubrieron que existe catorce tipos de celdas unitarias tridimensionales, las cuales se denominan como redes de Bravais [10], y se clasifican a partir de los denominados sistemas cristalinos en función a la relación de sus parámetros de red y de sus ángulos interaxiales, tal como lo muestra a figura 1.5. Otra propiedad importante de las estructuras cristalinas es su simetría de rotación, es decir, la que la mantiene inalterable bajo rotaciones angulares sobre ejes específicos. De acuerdo con la teoría de grupos, el conjunto de operaciones de simetría de rotación en un cristal define sus grupos puntuales y espaciales, los cuales, junto con las coordenadas de la base atómica, indican íntegramente las características atómicas a nivel de la celda unitaria, tal como las coordenadas de las posiciones, el factor de ocupación, las posiciones de Wyckoff, entre otras.

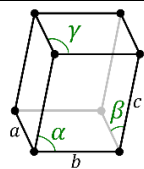
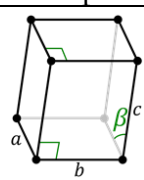
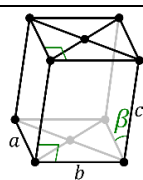
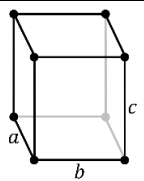
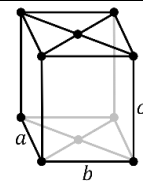
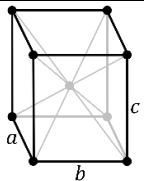
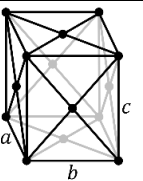
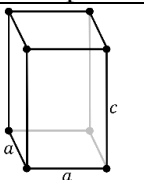
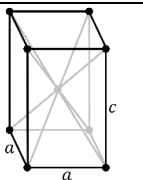
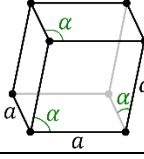
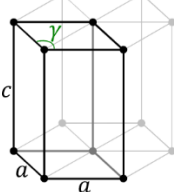
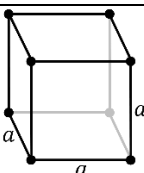
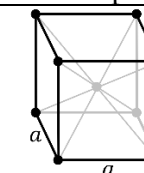
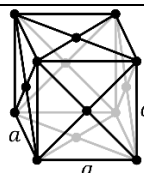
<p>Sistema triclinico</p> $a \neq b \neq c$ $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$				
<p>Sistema monoclinico</p> $a \neq b \neq c$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$	Simple		Centrado en las caras	
				
<p>Sistema ortorrómbico</p> $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	Centrado en las bases	Centrado en el cuerpo	Centrado en las caras
				
<p>Sistema tetragonal</p> $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple		Centrado en el cuerpo	
				
<p>Sistema trigonal</p> $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
<p>Sistema hexagonal</p> $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$				
<p>Sistema cúbico</p> $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	Centrado en el cuerpo	Centrado en las caras	
				

Figura 1.5. Celdas unitarias de las redes de Bravais clasificadas según el sistema cristalino.

## 1.2. Compuestos zeolíticos

Las zeolitas conforman una familia de minerales aluminosilicatos hidratados presentes en las rocas sedimentarias, metamórficas e ígneas, originados, principalmente, a partir de erupciones volcánicas y procesos hidrotermales en la corteza terrestre. El término “zeolita” fue creado por Cronstedt en 1756, a partir de los vocablos griegos ζειν (zein),



que significa “hervir” y de λίθος (litos), que quiere decir “piedra” [11]. Esta conjunción fue establecida ya que una de las capacidades de estos compuestos es el de adsorber agua, para luego ejercer su desorción bajo un agente térmico, lo cual genera un aspecto de ebullición de dicho material.

Existe una amplia lista de minerales zeolíticos cuyas composiciones químicas varían ligeramente de acuerdo con el origen geológico de estas, sin embargo, presentan características comunes tales como la microporosidad, es decir, poseen una elevada área superficial específica con respecto a otros tipos de minerales, lo cual conduce a la formación de cargas eléctricas en dicha superficie. Esta propiedad hace que las zeolitas sean muy versátiles al aplicarlas en diversas áreas industriales, salubres, etc. Uno de los más grandes logros en el uso de estos materiales porosos, es el de la purificación de sustancias líquidas y gaseosas, aplicado, por ejemplo, para el filtrado de agua contaminada, donde los iones provenientes del líquido quedan eléctricamente atrapados en las superficies de este material, o para concentrar oxígeno diatómico a partir del aire, separándolo del nitrógeno, dióxido de carbono, entre otros gases. Las zeolitas, también son utilizados como catalizadores en un amplio espectro de reacciones químicas, así como en la fabricación de refrigerados solares, deshumedecedores, entre otros [12].

### 1.2.1. Estructura química

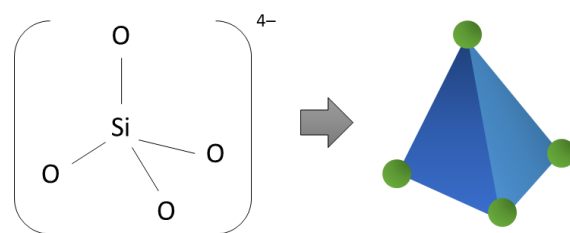
La composición química de las zeolitas tiene como elementos fundamentales al aluminio, el silicio y el oxígeno, a partir de los cuales se forman enlaces iónicos con cationes generalmente metálicos como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , pero, también pueden enlazarse con los iones  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , entre otros. Además, teniendo en cuenta que estos minerales presentan una naturaleza hidratada, es decir, que poseen moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  como parte de sus estructuras, se tiene la siguiente fórmula química general para las zeolitas la cual está representada en tres componentes:



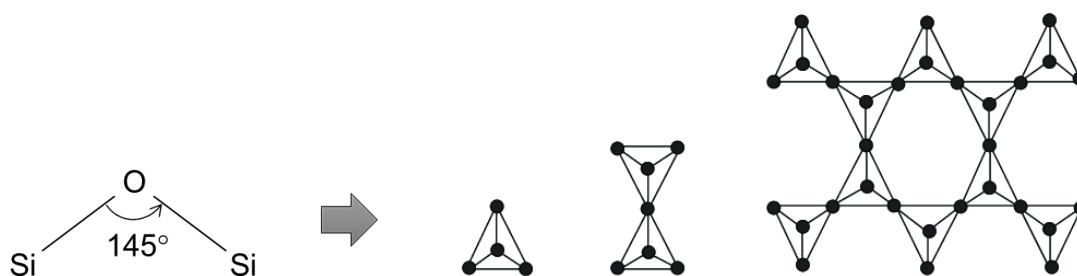
la primera parte la conforma el catión  $\text{M}^{m+}$ , donde M representa alguna de las especies mencionadas líneas arriba y se encuentra distribuido en la zona exterior al armazón; la segunda componente es la que ensambla el armazón zeolítico, donde  $n$  se encuentra en el rango de 0 a 1 e indica la relación entre la cantidad de átomos de aluminio y silicio dentro

de su estructura; la tercera parte indica la cantidad de moléculas de agua distribuidas en esta fórmula química.

La descripción de la geometría molecular de las zeolitas se realiza a partir de unidades estructurales, es decir, conformaciones de átomos bajo cierta distribución definida. La unidad primaria de los compuestos zeolíticos está constituida por los iones  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  y  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ , los cuales presentan una estructura tetraédrica, donde los cuatro iones de oxígeno se ubican en los vértices del poliedro y un átomo de silicio o aluminio en la región central interior, tal como lo indica la figura 1.6. La carga eléctrica relativa  $4^-$  es debida a la ganancia de un electrón en cada uno de los átomos de oxígeno, la cual es compensada con los cationes presentes en la zona exterior al armazón. Esta configuración electrónica permite que distintas unidades de  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  y  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  compartan los átomos de oxígeno mutuamente, generalmente bajo un ángulo de  $145^\circ$  con respecto a los átomos de silicio, ensamblando nuevos arreglos de dos, tres, o más tetraedros (figura 1.7), generando, así, una extensa diversidad de estructuras complejas que caracterizan a las zeolitas.



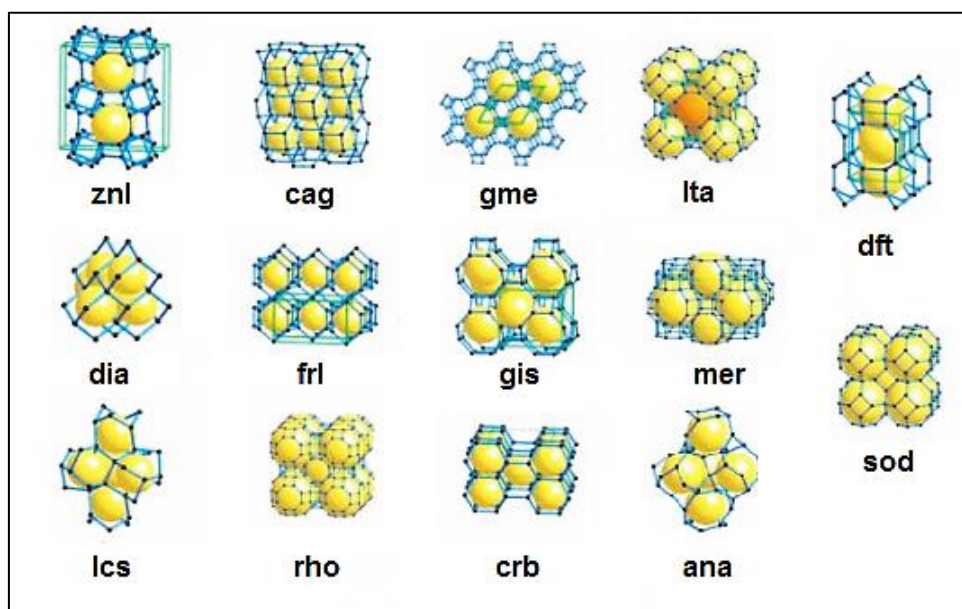
**Figura 1.6.** Estructura tetraédrica del ion ortosilicato, el cual conforma la unidad estructural primaria de las zeolitas.



**Figura 1.7.** Formación de  $145^\circ$  en una molécula Si-O-Si, conduciendo al ensamblado de las estructuras de una zeolita con unidades tetraédricas. Imagen modificada de la referencia [36].

La diversidad de los modos de ensamblado de las unidades primarias de las zeolitas conduce a la formación de las denominadas unidades de construcción de armazones, también conocidas simplemente como *cages*, de la terminación en inglés “*cage-building*”

*units*”. La figura 1.8 muestra los diversos tipos de armazones rotuladas mediante un determinado código, el cual se emplea para designar el tipo de estructura con la cual se cristalizó una determinada zeolita; además, de la misma figura, se observa que la construcción de estas unidades involucra la formación de cavidades que poseen un volumen relativamente grande en comparación al volumen total del armazón (al nivel de la celda unitaria), produciendo a la característica porosa de este material. La presencia de estas cavidades son las que designan a que las zeolitas sean unos materiales muy versátiles en sus aplicaciones, ya que, en virtud de la ecuación 1.2, estas regiones adquieren una determinada carga eléctrica, se comportan como receptáculos, permitiendo el intercambio iónico o a la captura de otras sustancias.



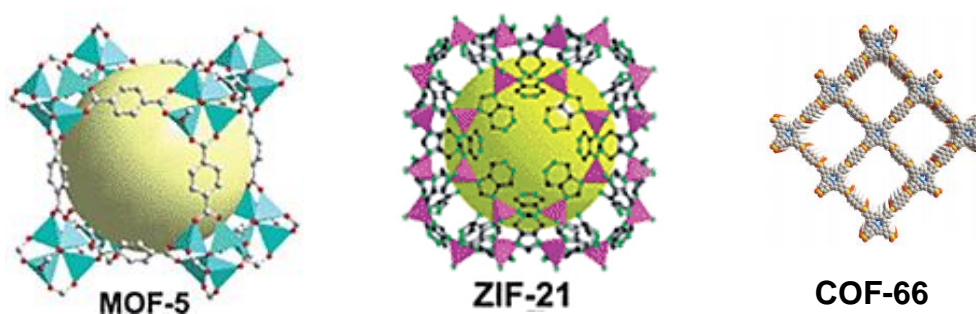
**Figura 1.8.** Unidades de construcción de armazones (*cages*) que constituyen las estructuras cristalinas de las zeolitas. Imagen tomada de la referencia [15].

### 1.3. Compuestos organometálicos

Los compuestos organometálicos conforman una gran familia de materiales cuya principal característica a nivel de su estructura molecular es la de presentar enlaces covalentes entre los átomos de carbono de un ligando orgánico con un átomo metálico [13]. Estos materiales presentan estructuras cristalinas cuya distribución atómica a nivel de la celda unitaria conforman una estructura tipo armazón o marco, dejando zonas huecas, brindándole así su característica física más resaltante, es decir, una morfología microporosa [14]. Gracias a esta propiedad, los compuestos organometálicos son

utilizados en amplia magnitud de aplicaciones como la de separación de gases [15], reacciones catalíticas o la fabricación de supercapacitores [16].

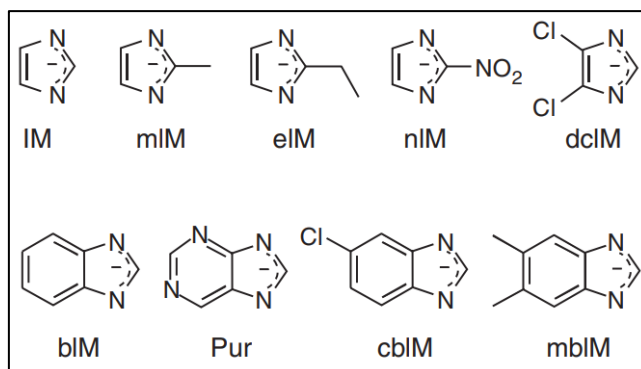
En virtud de su estructura atómica y cristalina, existen tres grupos que clasifican los compuestos organometálicos, estos son los marcos organometálicos (MOF), marcos de imidazolato zeolítico (ZIF) y marcos orgánicos covalentes (COF). La figura 1.9 muestra un ejemplo de cada uno de estos compuestos. Los MOF están constituidos por clústeres metálicos enlazados con ligandos orgánicos capaces de formar cadenas unidimensionales, rejillas bidimensionales o estructuras porosas tridimensionales estables [17]; los ligandos orgánicos de los ZIF están restringidos a los imidazoles y poseen estructuras tridimensionales isomórficas a las zeolitas naturales [2]; los COF están constituidos por elementos ligeros (H, B, C, N y O), los cuales presentan enlaces covalentes formando estructuras porosas cristalinas tanto bidimensionales como tridimensionales [18].



**Figura 1.9.** Ejemplos de estructuras porosas en tres tipos de compuestos organometálicos resaltando las cavidades en las celdas unitarias respectivas. Imagen modificada de la referencia [37].

#### 1.4. Marcos de imidazolato zeolítico

Los marcos de imidazolato zeolítico (ZIF) son un tipo de compuestos organometálicos (MOF), cuya composición química está sostenida por enlaces covalentes entre los átomos de carbono de un ligando orgánico con un átomo metálico y cuya estructura cristalina es isomórfica con las zeolitas naturales. Para que estos tipos de MOF sean clasificados como ZIF, los ligandos orgánicos deben ser del tipo imidazolatos, los cuales, en general, son compuestos aromáticos nitrogenados. Las estructuras moleculares de los posibles imidazolatos presentes en los ZIF se muestran en la figura 1.10, cuyas composiciones químicas y representaciones simbólicas se indican en la tabla 1.1.



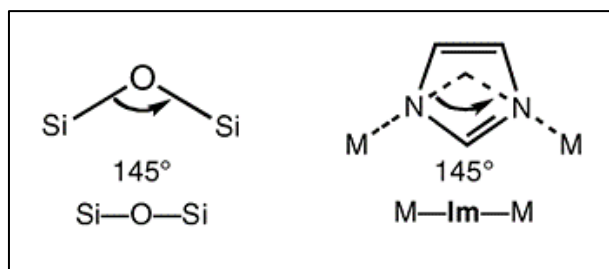
**Figura 1.10.** Representaciones moleculares de los ligandos imidazolatos que conforman parte de las estructuras de los ZIF. Imagen tomada de la referencia [15].

**Tabla 1.1.** Composición química de los principales imidazolatos presentes en los ZIF y representados en la figura 1.10.

Ligando	Abreviación	Composición
Imidazol	IM	$C_3H_3N(NH)$
2-metilimidazol	mIM	$C_3H_2N(NH)CH_3$
2-etilimidazol	eIM	$C_3H_2N(NH)C_2H_5$
2-nitroimidazol	nIM	$C_3H_2N(NH)NO_2$
4,5-dicloroimidazol	dcIM	$C_3HCl_2N(NH)$
Benzimidazol	bIM	$C_6H_4CHN(NH)$
Purina	Pur	$C_4H_2N_2CHN(NH)$
6-cloro-benzimidazol	cbIM	$C_6H_3ClN(NH)CH$
5,6-Dimetilbenzimidazol	mbIM	$C_6H_2(CH_3)_2N(NH)CH$

#### 1.4.1. Estructura química de los ZIF

El isomorfismo de los ZIF con las zeolitas naturales es originado debido a que la distribución angular entre las unidades tetraédricas de los aluminosilicatos (figura 1.6) mantienen la misma estructura que las unidades metal-imidazolato de los ZIF, en donde los átomos de silicio son reemplazados por un metal, mayormente cobalto o zinc, y el átomo de oxígeno es sustituido por un ligando imidazolato presentados en la tabla 1.1, tal como se indica en la figura 1.11. La principal característica de los ZIF es la de poseer una alta área superficial interna, al igual que las zeolitas, así como una alta estabilidad química y térmica [3].



**Figura 1.11.** Comparación de unidades de construcción básicas entre una zeolita y un ZIF.

Imagen tomada de la referencia [39].

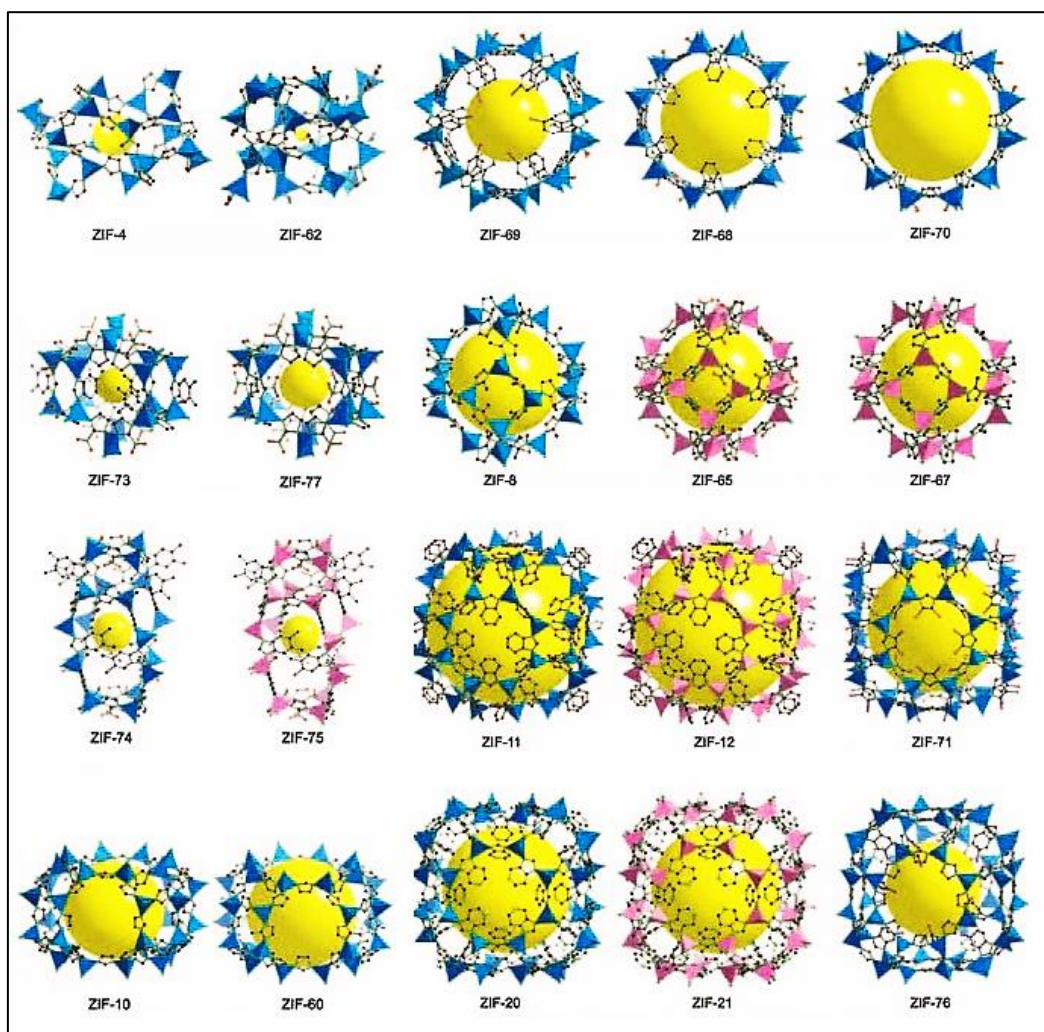
La clasificación estructural de los ZIF está basada en las estructuras de las zeolitas, las cuales están constituidas de formas básicas indicadas en la figura 1.8, en la cual se aprecian cavidades (representadas por las esferas amarillas) cuyas paredes adquieren carga eléctrica como consecuencia propia de la distribución electrónica de la estructura cristalina a nivel de la celda unitaria de forma análoga como en el caso de las zeolitas, tal como se describió en la sección anterior. Estas cavidades son las principales responsables de otorgar la característica porosa a estos materiales dando pie a las aplicaciones ya mencionadas. La figura 1.12 muestra las celdas unitarias de diversos ZIF exhibiendo una estructura tipo armazón, resaltando sus cavidades de forma análoga a la de las zeolitas, cuyas composiciones químicas se muestran en la tabla 1.2 mediante una fórmula condensada, indicando el elemento metálico enlazado al ligando correspondiente de acuerdo con la tabla 1.1. y el tipo de red que la conforman. Particularmente, el ZIF-67 y del ZIF-8 tienen la composición  $Zn(mIm)_2$ ,  $Co(mIm)_2$ , respectivamente, siendo estos dos compuestos estructuralmente isomórficos, teniendo al 2-metilimidazol como ligando en común [19].

**Tabla. 1.2.** Fórmula molecular y tipo de red estructural de los ZIF.

ZIF-n	Composición	Cage
2	$Zn(IM)_2$	crb
3	$Zn(IM)_2$	dft
4	$Zn(IM)_2$	cag
8	$Zn(mIM)_2$	sod
10	$Zn(IM)_2$	mer
11	$Zn(bIM)_2$	rho
12	$Co(bIM)_2$	rho
14	$Zn(eIM)_2$	ana
20	$Zn(Pur)_2$	lta
21	$Co(Pur)_2$	lta
23	$Zn(abIM)_2$	dia

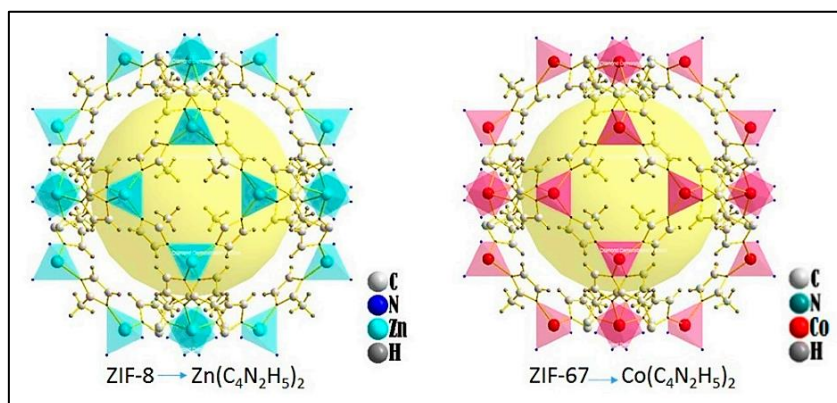
60	$Zn(IM)_{1.5}(mIM)_{1.5}$	mer
61	$Zn(IM)(mIM)$	zni
62	$Zn(IM)_{1.75}(bIM)_{0.25}$	cag
64	$Zn(IM)_2$	crb
65	$Co(nIM)_2$	sod
67	$Co(mIM)_2$	sod
68	$Zn(bIM)(nIM)$	gme
69	$Zn(cbIM)(nIM)$	gme
70	$Zn(IM)_{1.13}(nIM)_{0.87}$	gme
71	$Zn(dcIM)_2$	rho
72	$Zn(dcIM)_2$	lcs
73	$Zn(nIM)_{1.74}(mbIM)_{0.26}$	frl
74	$Zn(nIM)(mIM)$	gis
75	$Co(nIM)(mIM)$	gis
76	$Zn(IM)(cbIM)$	lta
77	$Zn(nIM)$	frl

Fuente: Banerjee R., *et. al*, Science 319 (2008) 939-943



**Figura 1.12.** Estructuras atómicas de diversos ZIF exhibiendo una morfología tipo almacén generando cavidades en su interior (esferas amarillas). Imagen modificada de la referencia [15].

El ZIF-8 es uno de los compuestos de esta familia más estudiados y es una referencia de crucial importancia para el estudio del ZIF-67, ya que la única diferencia entre sus bases atómicas es el intercambio de zinc por cobalto (fig. 1.13), conduciendo a características similares tanto en métodos de síntesis como en propiedades fisicoquímicas. El tipo de enrejado del ZIF-8 y ZIF-67 es del tipo sodalita (*sod*) con un parámetro de red de 17 Å, formando una cavidad de radio ~8 Å. En la tabla 1.3 se resume los principales técnicas para la síntesis de ZIF-8, siendo el más común el método hidrotermal, en donde se disuelven el 2-metilimidazol junto al zinc en agua, siendo esta mezcla sometida a un tratamiento térmico. Para el caso del ZIF-67, se intercambia el reactivo de zinc por cobalto; sin embargo, se hace hincapié en el método de asistencia por microondas, ya que, esta técnica fue tomado como referencia para la producción de ZIF-67 en el presente trabajo, bajo determinadas modificaciones indicadas en la sección 2.1.



**Figura 1.13.** Estructura de armazón tipo sodalita, los vértices de los tetraedros son átomos de nitrógeno rodeando un átomo de zinc para el ZIF-8 y de cobalto para el ZIF-67. [20]

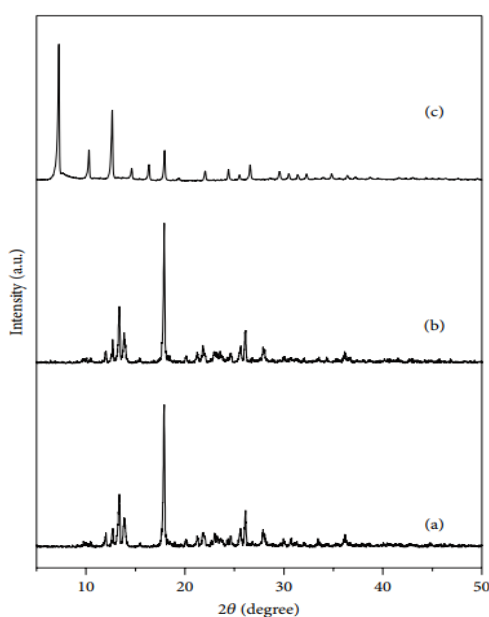
**Tabla 1.3.** Lista de los principales métodos de síntesis del ZIF-8.

Método de síntesis	Referencia
Solvotermal	[21]
Microfluídica	[22]
Mecanoquímica	[23]
Sonoquímico	[24]
Asistencia por microondas	[25]

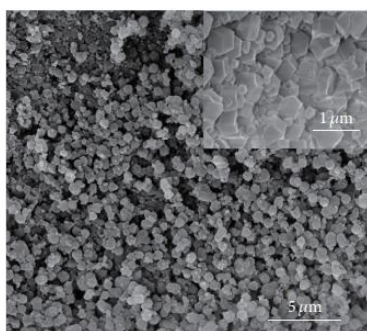
En el año 2016 se reportó la síntesis de ZIF-67 mediante el método de asistencia por microondas [19], teniendo la ventaja de dejar de lado a los solventes orgánicos empleados en otros métodos, siendo reemplazados por radiación electromagnética. En tal método se empleó un horno microonda doméstico (G90W25M SP-WD) con una potencia de 900 W,



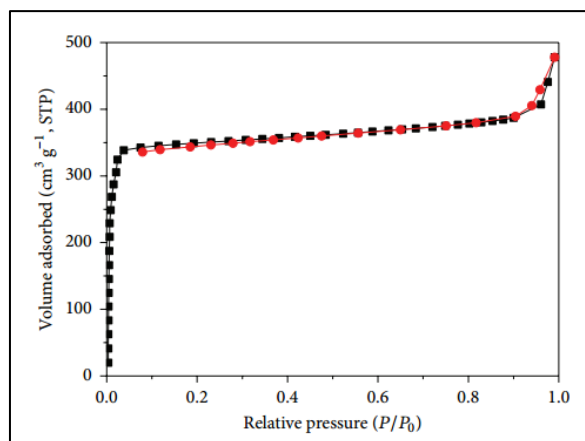
en donde se irradió una mezcla de 895 mg de 2-metilimidazol y 404.8 mg de nitrato de cobalto hexahidratado en polvo, bajo los tiempos de exposición de 0 min (sin microondas), 1 min y 5 min, los cuales fueron mezclados previamente mediante una molienda manual (*hand milling*). El análisis por difracción de rayos X de la muestra sintetizada en dicho trabajo se muestra en la figura 1.14, indicando que al cabo de 5 minutos de asistencia por microondas se obtuvo la fase pura de ZIF-67 en forma pulverizada; en la figura 1.15 se muestra una imagen de SEM de polvo de ZIF-67 en donde las partículas poseen formas rombododecaédricas y poseen un tamaño de grano promedio de 500 nm. La figura 1.16 muestra las isothermas de adsorción-desorción N<sub>2</sub> del ZIF-67 mostrando una rápida saturación, característico de un material microporoso, a partir de la cual se estima un área superficial específica de 1120 m<sup>2</sup>/g y de 1562 m<sup>2</sup>/g según Brunauer-Emmett-Teller y Langmuir respectivamente.



**Figura 1.14.** Patrones de DRX de ZIF-67 sintetizado bajo asistencia por microondas para (a) 0 min, (b) 1 min, (c) 5 min. Imagen tomada de la referencia [19].



**Figura 1.15.** Imagen SEM de cristales de ZIF-67. Imagen tomada de la referencia [19].



**Figura 1.16.** Isothermas de adsorción-desorción N<sub>2</sub> de ZIF-67. Imagen tomada de la referencia [19].

## Capítulo 2

### Síntesis y métodos de caracterización

#### 2.1. Síntesis del ZIF-67

Para efectuar la síntesis de ZIF-67, se tuvo en cuenta una reacción en estado sólido en su primera etapa, es decir, un proceso de molienda mecánica manual o *hand-milling*, el cual fue empleado por H. Zhang *et al* [19], como uno de los métodos efectivos para la síntesis de ZIF-67, en el cual se tiene como reactivos al nitrato de cobalto hexahidratado  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , el cual es una sal hidratada y al 2-metilimidazol  $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}(\text{NH})\text{CH}_3$ , quien es el ligando orgánico que conforma la estructura molecular base del ZIF-67. El método consiste, técnicamente, en efectuar la molienda mecánica de los reactivos cuyo producto es lavado y purificado en una centrifugadora. Cabe señalar que el procedimiento mencionado por H. Zhang *et al* incluye la exposición a la radiación microondas como una etapa intermedia para alcanzar la síntesis de ZIF-67; sin embargo, en el presente trabajo se ha prescindido de tal etapa con el fin de simplificar el procedimiento. Los detalles de este proceso se mencionan en los siguientes puntos:

#### Primera etapa: Molienda mecánica manual

1. Pesado de 1.80 g de 2-metilimidazol en polvo y 0.51 g de nitrato de cobalto hexahidratado, considerando una relación molar 1:2 Co-mIM.
2. Molienda manual con mortero del mIM sobre una base de ágata por 5 minutos.
3. Adición del nitrato de cobalto hexahidratado en polvo sobre el reactivo del punto 2 y continuación de la molienda de la mezcla durante 30 minutos.

## Segunda etapa: Lavado y centrifugado

1. División del volumen del producto y distribución equitativa en 6 tubos cónicos, en los cuales se vierte 6 ml de metanol en cada uno, agitándose vigorosamente durante 2 minutos aproximadamente.
2. Centrifugación de la mezcla líquida a 5200 rpm durante 20 minutos. Este proceso se realiza tres veces.
3. Secado en un horno de resistencia a 65 °C sobre cápsulas de cerámica durante 1 hora aproximadamente.

La reacción química que gobierna la primera etapa de la síntesis es la siguiente:



en donde se liberan iones  $\text{Co}^{2+}$  provenientes de la sal hidratada y iones  $\text{H}^+$  del ligando orgánico, los cuales, mediante una reacción de doble sustitución, producen el  $\text{Co}(\text{mIM})_2$ , que constituye la fórmula química del ZIF-67. El término  $\mathcal{O}_{(\text{N,H,O})}$  representa otros compuestos de N, H y O que se desechan tanto por evaporación durante la molienda y en el lavado en la centrifugadora.

La determinación de las cantidades de masa empleados en la síntesis fue realizada, en principio, por la ecuación química indicada en la ecuación 2.1, en donde se ha considerado una relación molar de 1:2 Co/mIM, bajo un cálculo estequiométrico a partir de los datos indicados en la tabla 2.1 y según la ecuación 2.2, en donde se especifica la relación para determinar las masas balanceadas respecto a la ecuación química indicada.

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{m_1}{m_2} \quad (2.2)$$

**Tabla 2.1.** Relaciones estequiométricas de las masas de los reactivos.

	Reactivo	Masa molar "M" (g/mol)	Masa "m" (g)
1	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291,0	1,80
2	$\text{C}_3\text{H}_2\text{N}(\text{NH})\text{CH}_3$	82,1	0,51

En el segundo punto de la primera etapa, la molienda del 2-metilimidazol es realizada con fin de reducir el tamaño de partícula del polvo de este reactivo. Al añadir el nitrato de cobalto hexahidratado se evidencia la reacción inmediata notándose un color púrpura oscuro como lo muestra la figura 2.1a, además, la mezcla se vuelve acuosa. Este último comportamiento es evidente en la ecuación 2.1, en donde la sal se deshidrata al contacto del compuesto orgánico liberando moléculas de H<sub>2</sub>O. Además, durante el proceso de molienda, la mezcla aumenta su viscosidad progresivamente en los primeros 15 min hasta que esta característica empieza a decrecer hasta volverse una sustancia sólida en polvo, denominada como muestra molida, con una tonalidad palo rosa alrededor de los 30 minutos de molienda bajo una rapidez estimada de una vuelta por segundo (figura 2.1b). Este efecto sucede debido a que las moléculas de H<sub>2</sub>O se evaporan por las condiciones del medio externo y por la constante agitación del proceso.



**Figura 2.1.** (a) Mezcla viscosa al iniciar el proceso de molienda. (b) Muestra molida sólida de tono palo rosa 30 min después de iniciado el proceso.

La segunda etapa consiste en la eliminación de impurezas y materiales residuales de la primera etapa que no concluyeron la reacción química, para ello, la muestra resultante de la primera etapa es lavada con etanol en una centrifugadora de rotor de ángulo fijo con una capacidad de doce tubos de 15 ml, de los cuales, solo seis porta muestras fueron ocupados. Para ello, la muestra molida fue dividida en seis partes iguales y vertidas en cada uno de los tubos, añadiendo ~6 ml de etanol puro, para luego ser agitado manualmente de forma vigorosa por aproximadamente dos minutos con la finalidad de que toda la muestra quede uniformemente distribuida en el alcohol, y, seguidamente, los tubos fueron introducidos en la centrifugadora de forma simétrica y fueron tratadas mediante tres ciclos de 20 minutos a una rapidez constante de 5200 rpm (figura 2.2a).



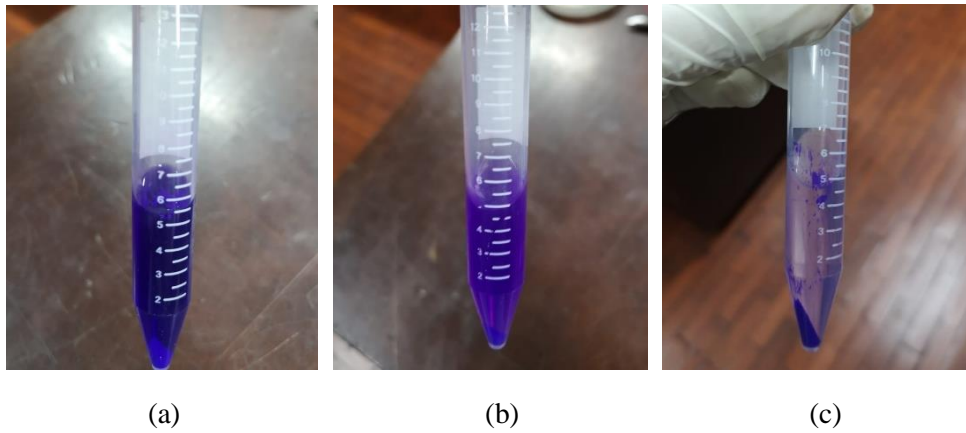
(a)



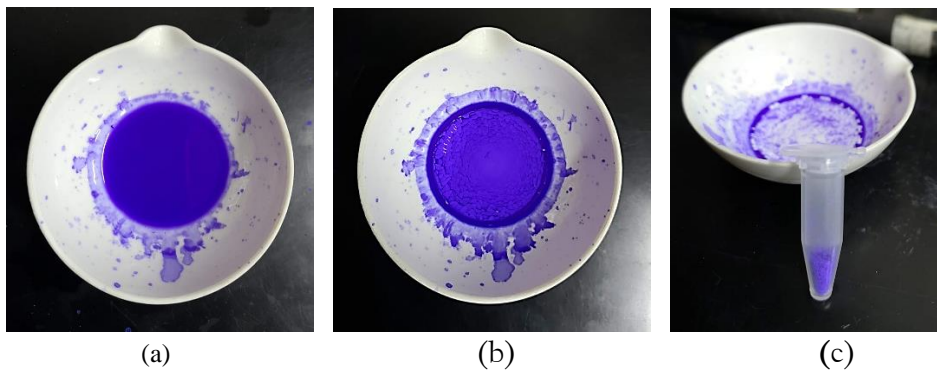
(b)

**Figura 2.2.** (a) Mezcla de etanol y muestra bruta distribuida en seis tubos centrifugadores. (b) Secado de la muestra lavada en un horno de resistencia a 65 °C durante 1 h.

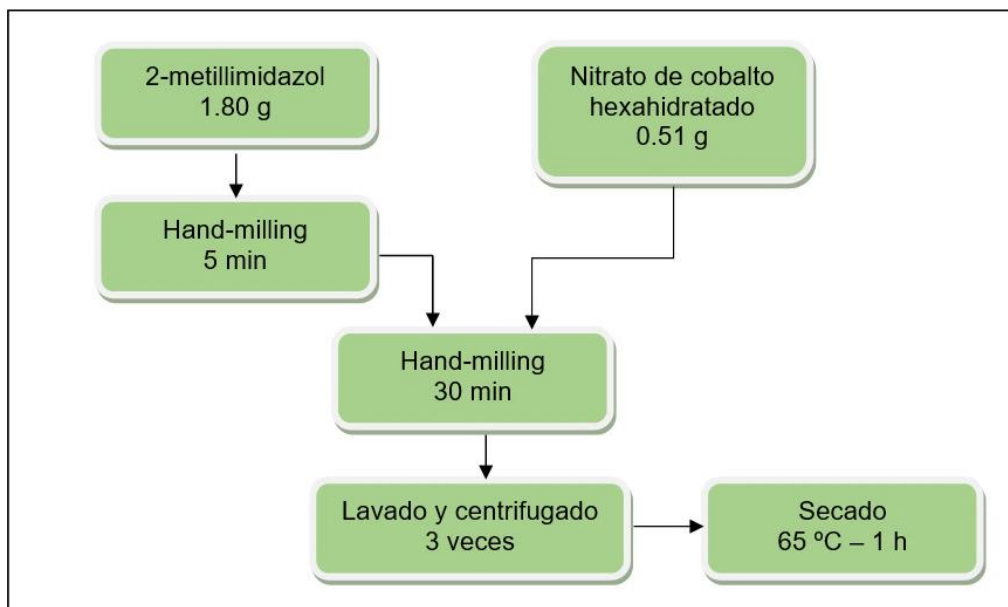
En la culminación de cada ciclo se observa una concentración de material relevante localizada en el fondo de cada tubo y es mantenida en el mismo recipiente. El material residual, compuesto por alcohol e impurezas, es extraído con una pipeta y eliminado del proceso, seguidamente, y en el mismo contenedor, se vuelve a verter alcohol puro en las mismas cantidades, agitando vigorosamente para volver a procesarlo en la centrifugadora. Al terminar el tercer ciclo del lavado, el material residual adquiere un tono casi transparente, como se observa en la figura 2.3, lo cual hace evidente que la cantidad de impurezas provenientes del material sintetizado ha sido reducida. En este punto se extrae con una espátula la muestra relevante precipitada y es colocada en una cápsula de porcelana y llevada a un horno de resistencia para ser secada a una temperatura de 65° C durante una hora (figura 2.2b). Una vez finalizado el secado, la muestra se torna completamente sólida y de aspecto escamoso, la cual es pulverizada con un mortero de ágata en la misma cápsula y reservada. El producto final, mostrado en la figura 2.4c es un polvo de aspecto fino y de una coloración azul púrpura muy característico de este material. El proceso completo de la síntesis del ZIF-67 está plasmado de forma resumida en el diagrama de la figura 2.5.



**Figura 2.3.** Muestra relevante precipitada bajo etanol después del (a) primer, (b) segundo y (c) tercer ciclo del lavado en la centrifuga.



**Figura 2.4.** (a) Mezcla extraída después del lavado. (b) Muestra sólida secada en el horno de resistencia. (c) Muestra final en forma de polvo fino de color azul púrpura.



**Figura 2.5.** Diagrama de flujo del proceso de síntesis del ZIF-67.

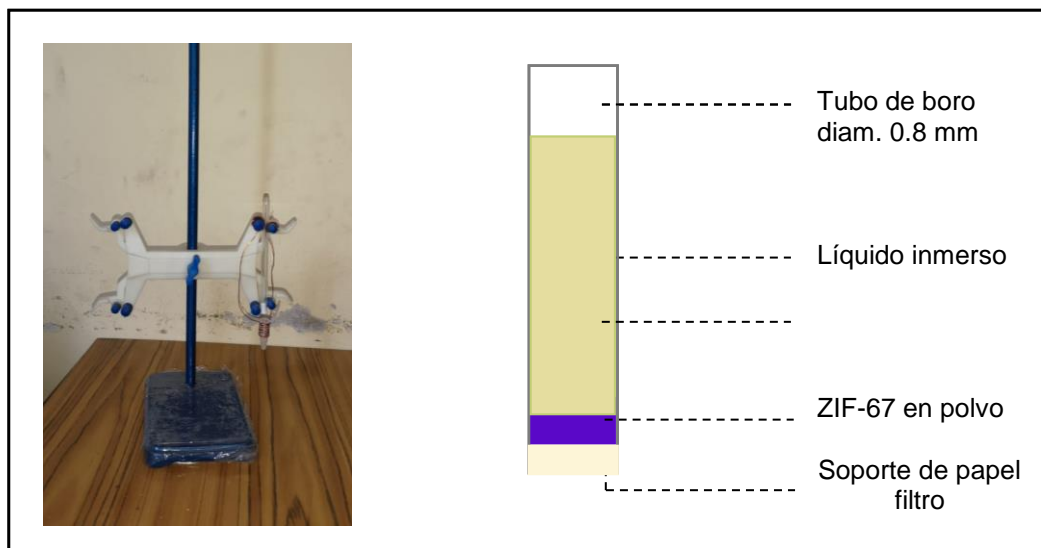
## 2.2. Filtración de muestra líquida a través de ZIF-67

Para estudiar la capacidad de filtración de adsorción del ZIF-67 se montó un sistema básico de filtración columnar, en donde se vertió un líquido suspendido de una muestra de suelo extraído de la zona de relave de la planta piloto concentradora de la FIGMM-UNI. Dicha muestra sólida fue depositada en un galón de 7 L, y se dejó reposar por el tiempo de un mes; el líquido fue extraído con una pipeta y trasvasado en una botella de plástico a través de un papel filtro con la finalidad de retener los residuos sólidos (figura 2.6). El dispositivo para el proceso de filtración se muestra en la figura 2.7 y consiste en un tubo de boro de 0.8 mm de diámetro abierto en ambos extremos, el cual fue lavado previamente con ácido clorhídrico para reducir los agentes contaminantes. El extremo inferior del tubo fue sellado con papel filtro estándar, con la única finalidad de evitar que el contenido sólido caiga al exterior. La cantidad de masa de ZIF-67 contenida en el tubo fue de 120 mg y la cantidad de volumen del líquido rico en iones fue de 4 ml. En este experimento se cuantifica la cantidad de masa por volumen de los principales elementos presentes tanto en la muestra inicial como en la muestra filtrada y de esta manera calificar la capacidad de absorción del ZIF-67 sobre la muestra presente. Dicho análisis fue realizado mediante la técnica de plasma de acoplamiento inductivo, cuyos resultados se muestran en la sección 3.2.



**Figura 2.6.** Muestra de suelo precipitado en un galón y del líquido extraído del mismo.





**Figura 2.7.** Sistema de filtración columnar de líquidos basado en ZIF-67.

## 2.3. Técnicas de caracterización

En esta sección se describen las técnicas experimentales empleadas para describir las características físicas del ZIF-67, así como de la sustancia líquida filtrada.

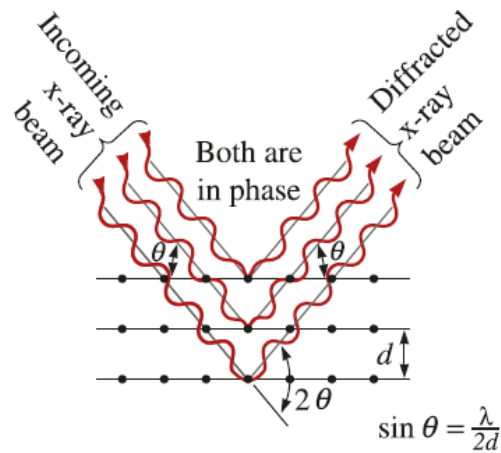
### 2.3.1 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X es una de las más importantes para la determinación de la estructura atómica de los compuestos sólidos, cuyo fundamento físico está basado en el fenómeno de interferencia de haces monocromáticos de rayos X sobre una muestra sólida, en este caso polvo policristalino, cuyo resultado es una gráfica de la transformada de Fourier de la densidad electrónica de la muestra irradiada [26], el cual da información cristalográfica del material, tal como los parámetros de red y las posiciones atómicas.

Al considerar a un sólido cristalino como una red tridimensional, en el cual se forma un conjunto de planos atómicos, denominados planos de difracción, la incidencia de la radiación de rayos X en forma de haces sobre dichos planos paralelos bajo determinadas posiciones generan una interferencia constructiva de las ondas electromagnéticas, la cual es detectada por el difractómetro y expresada mediante un pico característica de cada conjunto de planos de difracción. La distancia interplanar  $d_{hkl}$  correspondiente a un plano de difracción de índices de Miller ( $hkl$ ) está dada por la ley de Bragg [27]:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (2.3)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de radiación, y  $\theta$  es el ángulo entre el plano y el haz incidente (ver figura 2.8)



**Figura 2.8.** Interferencia constructiva de rayos X sobre un par de planos de difracción con distancia de separación  $d$ . Imagen tomada de la referencia [26].

Para el análisis de estructura cristalina fue empleado un difractor Bruker D8 Focus (figura 2.9), del Grupo de Investigación en Materia Condensada (GIMC) de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, el cual cuenta con una fuente radiación Cu K-alpha ( $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ ). Se realizaron mediciones en las dos fases del proceso de síntesis, es decir, para la mezcla obtenida después de la molienda manual, pero antes del lavado (M-SL) y para la mezcla final, lavada y centrifugada (M-CL). Estas muestras en polvo fueron medidas sobre un portamuestra tipo “zero background” sobre el rango de posiciones angulares  $2\theta = [5; 50]^\circ$  bajo un tiempo de exposición de los rayos X de 0,5 segundos por un paso de  $0,02^\circ$ .

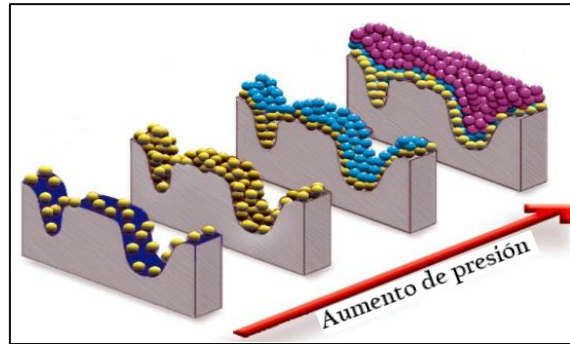


**Figura 2.9.** Equipo de difracción de rayos X Bruker Focus D8.

### **2.3.2 Fisisorción de nitrógeno**

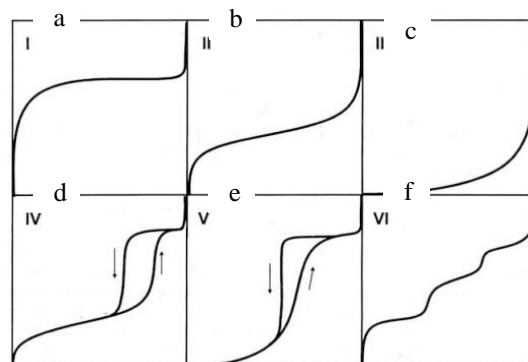
Respecto a la propiedad de adsorción de un sólido, es de crucial interés el cálculo del área de la superficie interna de este, el cual está relacionado con la estructura de poros presentes en el sólido. Una de las técnicas más recurridas para este fin es el de adsorción física o fisisorción de gases inertes por un sólido a temperatura constante, este método fue propuesto por Brunauer, Emmett y Teller y es conocido simplemente como método BET [28].

El proceso de fisisorción está basado en la medida de la cantidad de gas adsorbida por la muestra sólida en respuesta a la variación de presiones del gas inerte a temperatura constante (isoterma). El llenado de gas sobre el material se representa mediante un modelo de capas [29], este modelo indica que las moléculas gas inerte, en este caso nitrógeno, interaccionan mediante fuerzas de Van der Waals con la superficie de los poros en el material cuyo llenado se realiza progresivamente capa a capa a medida que aumenta la presión hasta llenar el volumen de los poros como se representa en la figura 2.10.



**Figura 2.10.** Adhesión de las moléculas de nitrógeno gaseoso según el modelo de multicapas. Imagen tomada de la referencia [38].

De acuerdo con la IUPAC, las isothermas de adsorción están clasificadas en seis tipos como se muestra en la figura 2.11, las cuales definen la microestructura del material analizado con respecto a su porosidad [30]. La figura 2.11a muestra una isoterma tipo I, la cual es característica de los materiales microporosos exhibiendo un aumento rápido de la cantidad de gas adsorbido en el rango de bajas presiones relativas seguido de una saturación. Una isoterma tipo II se muestra en la figura 2.7b, en donde la curva tiene un crecimiento progresivo a bajas presiones seguido de un aumento lineal y concluyendo con una curva convexa; este tipo de curva es característica de materiales no porosos o macroporosos. La figura 2.7d muestra una histéresis en la isoterma tipo IV el cual es típico en los materiales mesoporosos. Las figuras 2.11c, 2.11e y 2.11f muestran las isothermas tipo III, V y VI las cuales provienen de estructuras más complejas que las mencionadas líneas arriba y son menos frecuentes de encontrar experimentalmente.



**Figura 2.11.** Tipos de isothermas de adsorción por fisisorción en sólidos. Imagen tomada de la referencia [40]

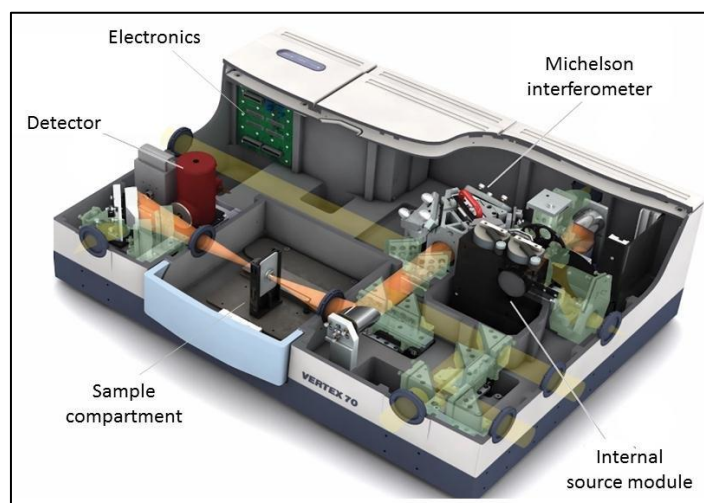
Teniendo en cuenta el modelo de llenado por capas en el proceso de fisisorción de nitrógeno, las isothermas tipo I se describen con un modelo de monocapa, ya que se llega a una saturación en la cantidad de gas adsorbido a bajas presiones relativas, es decir, que

el tamaño de poro es del orden del tamaño de una molécula de  $N_2$  y basta una sola capa para su llenado, por esta razón se establece la denominación de material microporoso.

El equipo empleado fue un analizador del área superficial Micromeritics Gemini VII 2390t del Laboratorio de Fisicoquímica y Nanotecnología (LABINFIS) de la Universidad Nacional de Ingeniería, teniendo al nitrógeno como gas de análisis al 99 % de pureza con punto de ebullición de 77 K, en donde se introdujo la muestra de ZIF-67 (M-CL) con una masa de 0,0222 g. Los puntos de equilibrio se obtuvieron con el software GAS MICROMERITICS en base a un tiempo de equilibrio de 5 s en cada punto, a una presión de saturación de 750,00 mmHg. Previamente a la exposición con el  $N_2$ , la muestra fue expuesta térmicamente a una temperatura 100 °C durante 2.0 h con la finalidad de eliminar las moléculas de  $H_2O$  impregnadas en la superficie de la muestra adquiridas por el contacto con el medio ambiente.

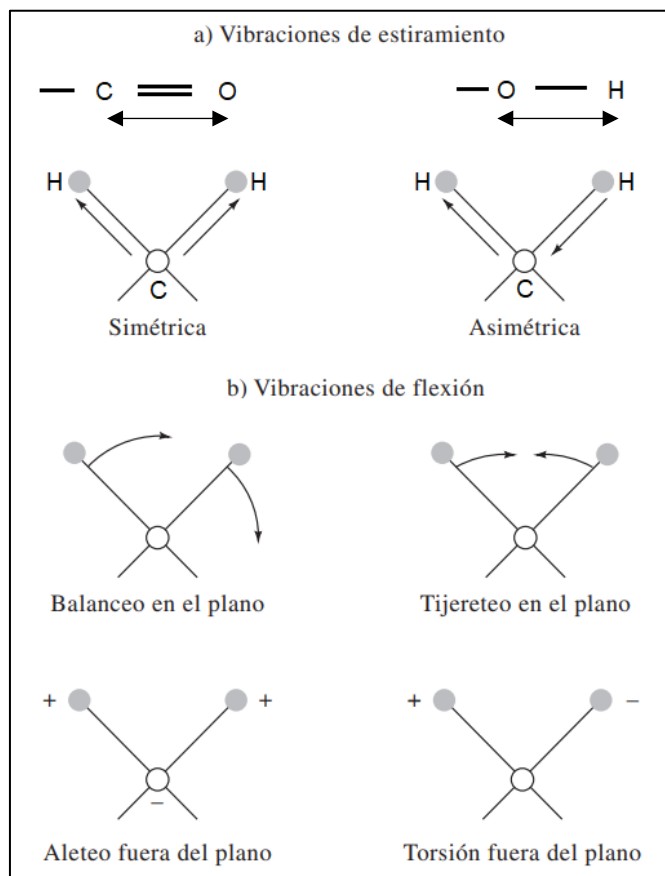
### 2.3.3. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Para obtener una información detallada sobre la estructura química de una sustancia sólida, además de la difracción de rayos X, se tiene como técnica complementaria a la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), en la cual, una muestra es irradiada con luz infrarroja en un amplio espectro a través de un interferómetro de Michelson (Figura 2.13), por lo que la señal obtenida por el instrumento arroja a un interferograma en función al rango de longitudes de onda dadas, el cual es procesado matemáticamente para obtener su transformada de Fourier, conduciendo, así, a un espectrograma infrarrojo en términos de número de onda, expresada usualmente en  $cm^{-1}$ .



**Figura 2.12.** Componentes internos del espectrómetro FTIR Bruker Vertex 70. [31]

La importancia de esta técnica radica en el hecho de que diversas moléculas son capaces de adsorber la radiación electromagnética en el rango infrarrojo, produciendo vibraciones moleculares, las cuales son detectadas por el instrumento y mostradas como un conjunto de picos característicos formando un espectrograma. Esta gráfica nos indica los enlaces químicos prominentes en una sustancia, así como los grupos funcionales, si se tratase de un compuesto orgánico. La Figura 2.13 muestra los seis modos de vibración de los átomos que conforman un enlace químico, los cuales se agrupan principalmente en vibraciones de tensión y de flexión. De acuerdo con ello, los enlaces C=O y O-H, bajo una geometría lineal, presentan un modo de vibración de tensión aislada, en cambio, los enlaces en H-C-H, que, por su geometría molecular angular, presentan más modos de vibración, tales como la de tensión antisimétrica y las flexiones de aleteo, de balance, de torsión y de tijeras.



**Figura 2.13.** Modos de vibración molecular. Los signos +, - y las flechas representan el movimiento perpendicular y paralelo al plano de esta página. Imagen tomada de la referencia [41].

En el presente trabajo se utilizó un espectrofotómetro de transformada de Fourier Bruker Vertex 70 del Centro Regional para el Desarrollo Tecnológico e

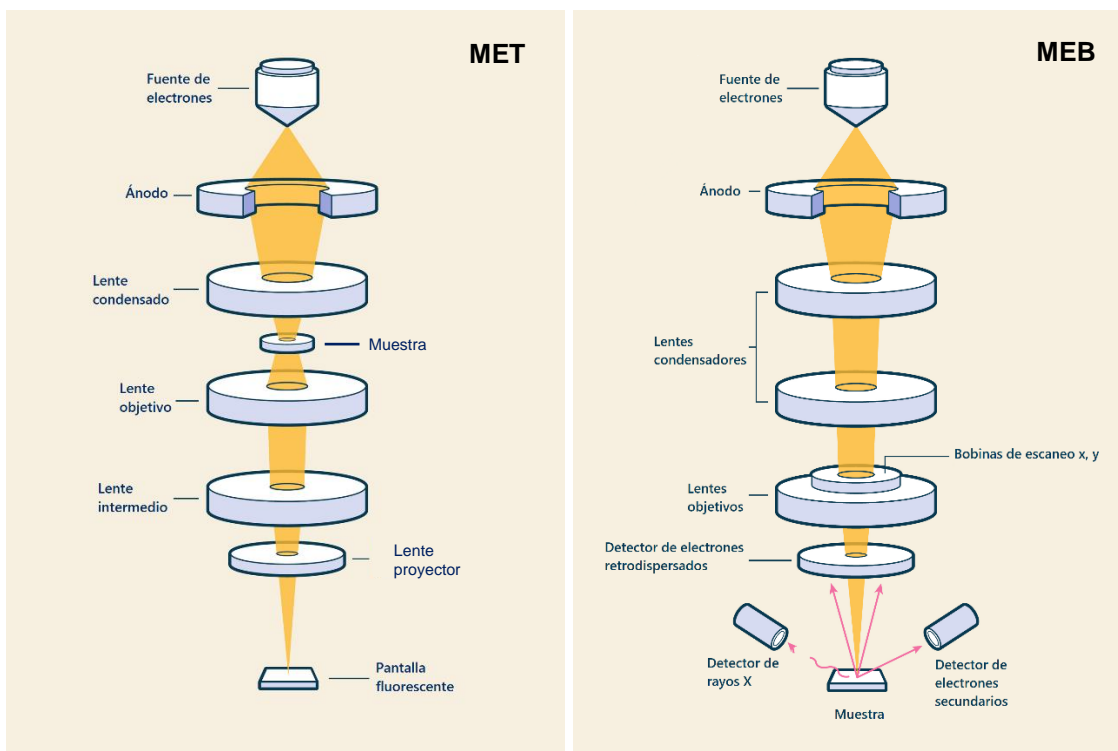
Innovación (CRTI) de la Universidad de Goiás (Figura 2.14), donde fue medida la muestra ZIF-67-CL al terminar el proceso de lavado y secado. El espectro de absorción infrarrojo se adquirió mediante la técnica de transmisión en una pastilla de KBr que contenía 0,5 % en masa de muestra en el rango de  $4\ 000 - 400\ \text{cm}^{-1}$ , con una resolución de  $4\ \text{cm}^{-1}$ .



**Figura 2.14.** Equipo FTIR Bruker Vertex 70 del CRTI de la Universidad Federal de Goiás.

### **2.3.4. Microscopía electrónica de barrido y de transmisión**

Para determinar la morfología interna o superficial de una sustancia o espécimen, se emplean distintos tipos de microscopios, los cuales, dependiendo de la fuente de emisión que estos posean, las imágenes obtenidas van a variar en el nivel de resolución, con las cuales se describen las características específicas de las muestras en estudio, por ejemplo, para identificar ciertos microorganismos en una muestra líquida, se podría emplear un microscopio óptico, el cual posee una fuente de emisión de luz natural con una resolución mínima de  $0,1\ \mu\text{m}$ . En cambio, para describir la superficie de una bacteria, se emplea un microscopio electrónico de barrido (MEB), el cual da una imagen más detallada de la superficie de los especímenes [32]. En un análisis por MEB, la fuente de emisión no es luz, sino electrones, los cuales conducen a diferentes tipos de señales durante la interacción con la muestra. Una de estas señales son los denominados los electrones secundarios, los cuales corresponden a aquellos que son arrancados de la superficie del espécimen, llegando hasta un detector para seguidamente ser traducida para plasmar sobre un monitor una imagen nítida y detallada de la superficie de una muestra. En este trabajo se empleó un microscopio Jeol, JSM – 6610, del Laboratorio Multiusuario de Microscopía de Alta Resolución (LabMic) de la Universidad Federal de Goiás el cual operó a  $15\ \text{keV}$ , obteniéndose imágenes con una resolución máxima de  $1\ \mu\text{m}$ . Para que la muestra tenga una mejor sensibilidad ante la recepción de electrones secundarios, la conductividad eléctrica de este material fue reforzada mediante el recubrimiento de la superficie de la muestra con un capa de oro.



**Figura 2.15.** Comparación entre las componentes funcionales de un microscopio electrónico de transmisión (MET) y uno de barrido (MEB). Imagen tomada de la referencia [42].

En un microscopio electrónica de transmisión, los electrones emitidos por la fuente pasan primero por la muestra, seguido de un lente proyector que produce una imagen con una resolución en el orden de los nanómetros directamente sobre una pantalla fluorescente, a diferencia del MEB, que traduce una señal a partir de un detector, como se representa en la figura 2.15. Mediante la técnica de MET también es posible obtener un patrón de difracción de electrones el cual indica la transformada de Fourier de la densidad atómica asociada a una red cristalina, la cual, junto al espectro de difracción de rayos X, conduce a la descripción de la estructura atómica de un sólido; además, es posible obtener información morfológica de los granos cristalinos que la conforman. El microscopio de transmisión empleado es de la serie Jeol, JEM-2100 del LabMic, operando a 200 keV, en donde se consideró la muestra pura M-CL-ZIF-67 pulverizada.

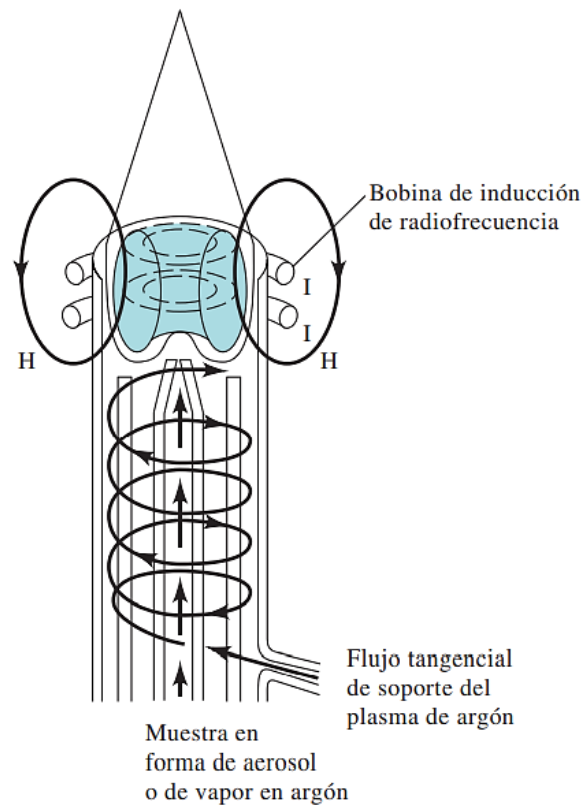
### 2.3.5 Espectroscopia de emisión por plasma de acoplamiento inductivo

La espectroscopia de emisión con plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es un tipo de análisis químico cuantitativo, es decir, que brinda datos de concentración de masa por



volumen en función al peso atómico de los elementos químicos detectados en una muestra.

La figura 2.16 muestra el mecanismo funcional de un espectrómetro ICP, la muestra es transportada mediante la aspiración de un flujo de argón a través de un tubo de cuarzo en forma de aerosol [32]. Dicho aerosol es conducido a la zona de ionización que consiste en un plasma generado al someter un flujo de gas de argón a un campo magnético inducido por una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 8000 K. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados, aumentando sus estados energéticos, los cuales, al volver a su estado fundamental, estos iones emiten radiaciones de una longitud de onda que es característica de cada elemento. A continuación, un detector mide la intensidad de cada una de las radiaciones emitidas conduciendo a los valores de la concentración de cada elemento presente en la muestra.



**Figura 2.16.** Esquema del mecanismo interno de un espectrómetro ICP. [32]

## **Capítulo 3**

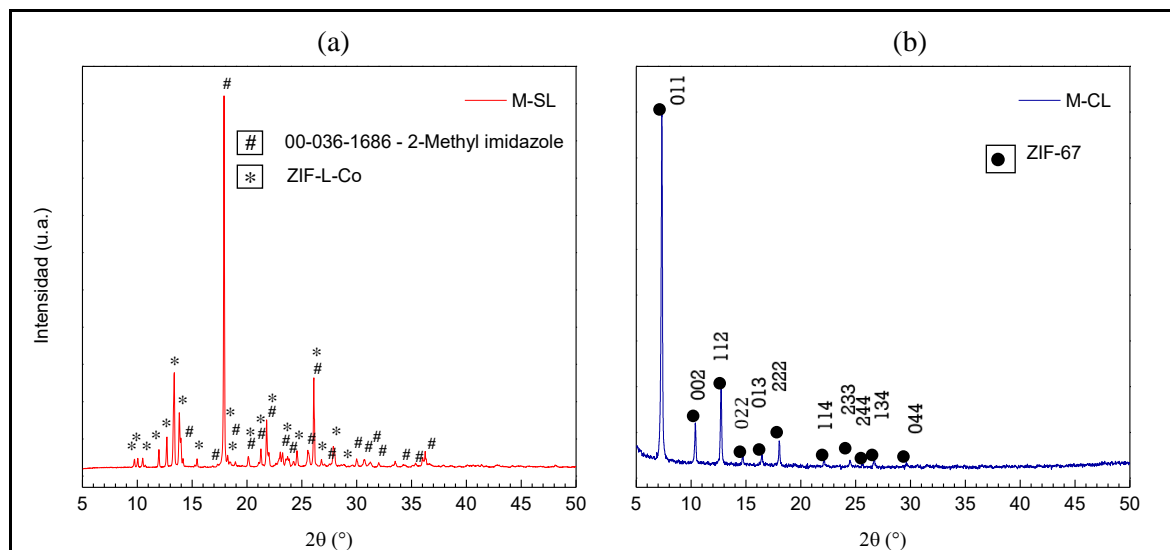
### **Resultados y análisis**

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en las mediciones de cada uno de los métodos de caracterización física del ZIF-67, es decir, de la difracción de rayos X y FTIR para determinar la estructura cristalina y molecular, respectivamente; así como de la microscopía electrónica y fisisorción de nitrógeno para describir las propiedades morfológicas internas de dicho material. Además, se muestran los resultados de una aplicación de filtrado aplicando este material.

#### **3.1. Caracterización estructural por difracción de rayos X del ZIF-67**

Los patrones de difracción en polvo correspondientes a la muestra sintetizada antes y después del lavado, se muestran la Figura 3.1, indicando las fases contenidas en cada una de ellas, para lo cual, se tuvo en cuenta la base de datos PDF-2 Release 2007 y los resultados de la investigación de J. Zhang *et al* [19] obtenido sobre este mismo compuesto. La Figura 3.1 (a) corresponde a la muestra antes del lavado con etanol, en ella se evidencia la presencia de 2-metilimidazol, lo cual indica que en el proceso por *hand-milling* no se ha culminado la cristalización o formación del compuesto deseado; sin embargo, la muestra presenta una fase precursora denominada ZIF-L-Co [33], lo cual significa que la formación del ZIF-67 es viable. El difractograma presentado en la figura 3.1 (b) corresponde a la muestra después del lavado en la centrifugadora, en el cual no se identificaron las fases mencionadas líneas atrás obteniéndose un patrón de difracción compatible con el del ZIF-67, estando, además, libre de fases espurias. Esto indica que el proceso de lavado con alcohol y centrifugado es determinante en la cristalización del ZIF-67. Cabe señalar que este último resultado no ha sido influenciado por efectos térmicos, ya que en la última etapa de la síntesis, se empleó una temperatura máxima de 60 °C, la

cual fue aplicada unicamente con el fin de acelerar el secado de la porcion pastosa de la muestra extraída de los tubos luego de la centrifugación.



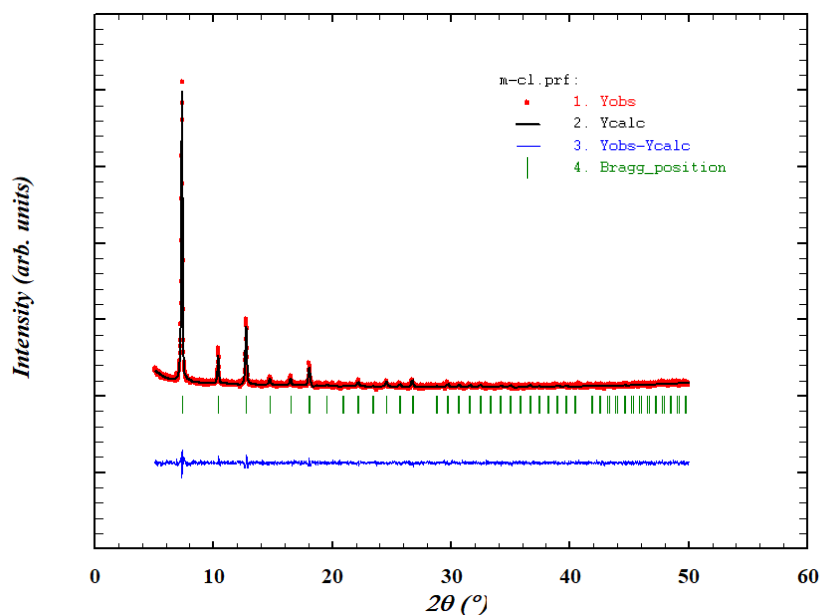
**Figura 3.1.** Difractogramas de (a) la muestra molida y (b) de la muestra lavada.

### 3.1.1. Refinamiento Rietveld de la muestra sintetizada

El refinamiento Rietveld es un procedimiento en el cual se simula, por medio de software, un patrón de difracción teórico a partir del patrón experimental mediante el ajuste o refinamiento de valores iniciales de los parámetros cristalográficos de una muestra sólida cristalina, habiendo identificado previamente, las fases que esta posea, en la cual, una vez finalizado, esta arroja la información cristalográfica detallada de la muestra. El software utilizado en este procedimiento fue Fullprof, donde se usaron los datos de la muestra lavada M-CL-ZIF-67.

El análisis estructural estuvo basado en la estructura del ZIF-8 ya que se reportó un isomorfismo entre ambos compuestos [5]. La figura 3.2 muestra el resultado de la última etapa del refinamiento Rietveld, cuyos parámetros de buen ajuste arrojados son el factor R de Bragg,  $R_B = 6,01\%$  y el factor estadístico chi cuadrado,  $\chi^2 = 1,24$ ; lo cual muestra un resultado aceptable de acuerdo con la referencia [43]. El proceso de refinamiento indica que el ZIF-67 posee una estructura cristalina de grupo espacial  $I\bar{4}3m$ , el cual corresponde a una estructura cúbica centrado en el cuerpo con parámetro de red de 17,0 Å. Las posiciones atómicas se presentan en la tabla 3.1 conduciendo a la fórmula molecular  $\text{CoC}_8\text{H}_{10}\text{N}_4$ ; la celda unitaria es graficada en la figura 3.3. De esta manera se concluye que el ZIF-67 posee una estructura tipo sodalita con una cavidad

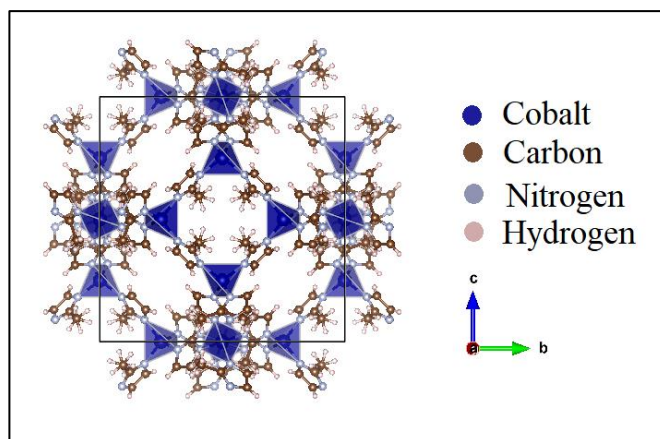
aproximadamente esférica en su interior de radio  $\sim 7,5$  Å, lo cual conduce a una alta área superficial que da cabida a aplicaciones de filtración, tal como se hizo en la sección 2.2.



**Figura 3.2.** Patrón experimental (rojo), calculado (negro), posición de picos (verde) y desviación (azul) obtenidas mediante refinamiento Rietveld de la muestra M-CL-ZIF-67.

**Tabla 3.1.** Modelo estructural del ZIF-67 basado en el isomorfismo con el ZIF-8.

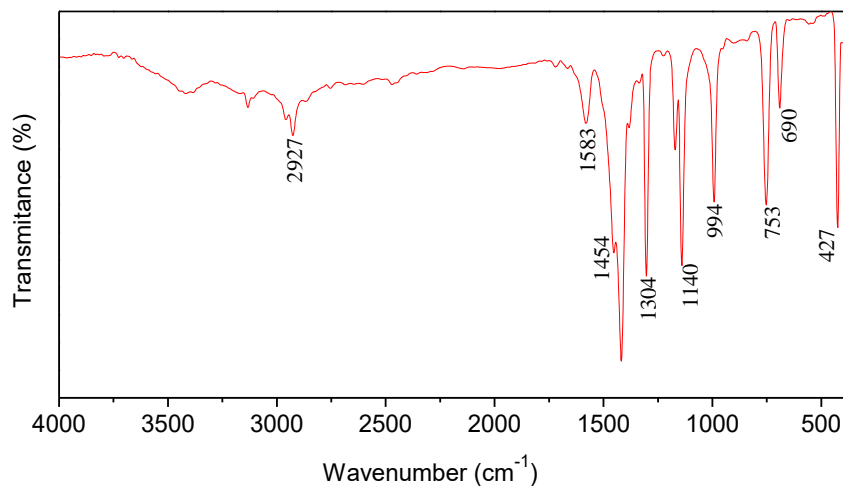
Elemento	Etiqueta	x	y	z	Occ.	Sitio Wyckoff
Co	Co1	0,2500	0,5000	0,000	1,0	12d
C	C1	0,1015	0,3134	0,3691	1,0	48h
C	C2	0,1230	0,1230	0,4935	1,0	24g
C	C3	0,0947	0,0947	0,4143	1,0	24g
H	H1	0,1418	0,2778	0,3786	1,0	48h
H	H3a	0,0990	0,1365	0,3768	0,5	48h
H	H3b	0,0480	0,0785	0,4183	0,5	48h
H	H3c	0,0511	0,1262	0,3976	0,5	48h
N	N1	0,0318	0,3176	0,4100	0,5	48h



**Figura 3.3.** Esquema de la estructura cristalina del ZIF-67, la línea cerrada representa el marco de la celda unitaria cúbica con parámetro de red  $a = 17.01 \text{ \AA}$ .

### 3.2. Análisis del ZIF-67 mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Un análisis complementario para la caracterización estructural de la muestra sintetizada fue realizado mediante FTIR, el cual arroja el espectro de transmitancia de radiación electromagnética en la región infrarroja, los cuales interactúan con los distintos modos de vibración producidos en los enlaces interatómicos presentes en una sustancia. La figura 3.4 muestra el espectrograma de transmitancia de la muestra lavada de código M-CL-ZIF67. Se que observa un conjunto de picos en  $2927$ ,  $1583$  y  $1454 \text{ cm}^{-1}$ , y que aparecen en respuesta a las vibraciones por estiramiento de los enlaces C–H, C–N y C=C presentes en el plano del anillo pentagonal del 2-metilimidazol (mIm), como se indica en las figura 1.4. Las posiciones en  $1304$ ,  $1140$  y  $994 \text{ cm}^{-1}$  son generados, en este caso, por la flexión de dichos enlaces dentro de la misma región aromática y los picos en  $753$  y  $690 \text{ cm}^{-1}$  están presentes debido a las flexiones de fuera del plano pentagonal. En la región más externa del espectrograma, se observa un pico a  $427 \text{ cm}^{-1}$  el cual no corresponde a ninguno de los enlaces típicos presentes en las sustancias orgánicas, sino, que es característico del estiramiento de los enlaces Co–N producido entre los átomos de cobalto introducidos en el nitrato y los átomos de nitrógeno de los anillos del 2-metilimidaloza, estos enlaces en particular son representativos de los marcos de imidazolato zeolítico, en este caso, del ZIF-67, como se indica en la figura 1.5, y que concuerda con el esquema de la estructura atómica obtenida por el refinamiento Rietveld a partir de la prueba por difracción de rayos X (figura 4.3), por lo que se corrobora que se ha obtenido tal estructura en este material.

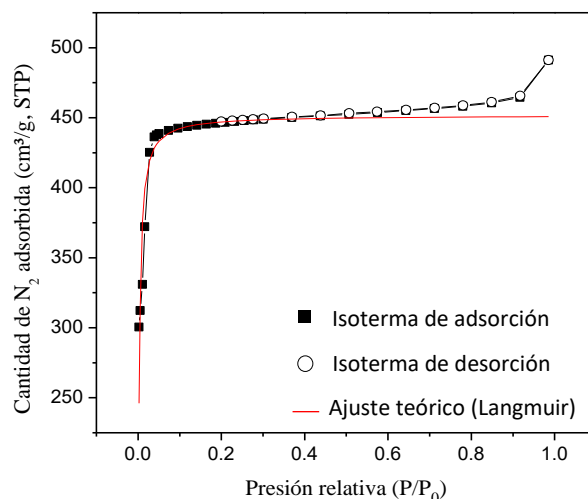


**Figura 3.4.** Espectrograma FTIR de la muestra M-CL-ZIF67.

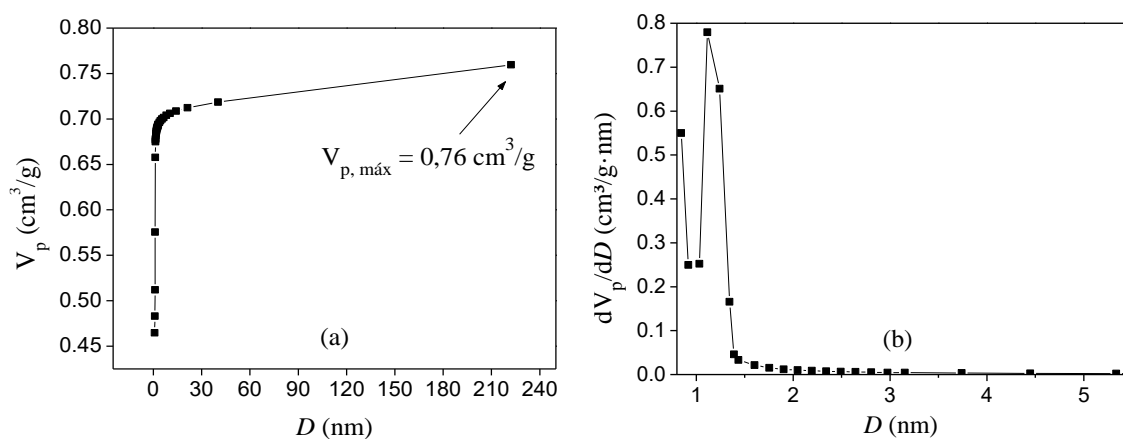
### 3.3. Análisis porosimétrico y de área superficial del ZIF-67 mediante fisisorción de nitrógeno

Para la caracterización del área superficial del ZIF-67, se empleó el método desarrollado por Langmuir y profundizado por Brunauer, Emmett y Teller (BET), los cuales describen la capacidad de adsorción gaseosa sobre una superficie sólida bajo un modelo de monocapa y multicapas, respectivamente. El primer caso, tiene un mayor ajuste con los datos experimentales en muestras microporosas, en cambio, la teoría de BET tiene un mayor alcance para muestras mesoporosas y macroporosas.

La Figura 3.5 muestra la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno de la muestra ZIF-67 (M-CL), la cual se reconoce como una isoterma tipo I, es decir, un material microporoso, por lo tanto, se obtendrá una mejor simulación bajo el modelo de monocapa de Langmuir [29]. Teniendo en cuenta ecuaciones A.2 y A.3, se obtiene el parámetro  $Q_m = 451,71 \text{ cm}^3/\text{g}$ , conduciendo a un área superficial específica (superficie total de poros) de  $1966,37 \text{ m}^2/\text{g}$ . La figura 3.6 (a) muestra la cantidad de nitrógeno adsorbido por la muestra en términos unidades de volumen específico, cuyo valor máximo de  $0,76 \text{ m}^3/\text{g}$  indica el volumen de poro acumulado en esta sustancia. La figura 3.6 (b) muestra la distribución de tamaño de poro obtenida por la derivada del volumen de poro acumulado de acuerdo con la ecuación A.6, restringido al rango de  $0,8$  a  $5,3 \text{ nm}$ . Según el método de Horvath-Kawazoe (H-K) [20] se obtiene un tamaño de poro promedio de  $1,6 \text{ nm}$ , con lo cual la muestra ZIF-67 (M-CL) queda clasificada como microporosa según la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) [30].



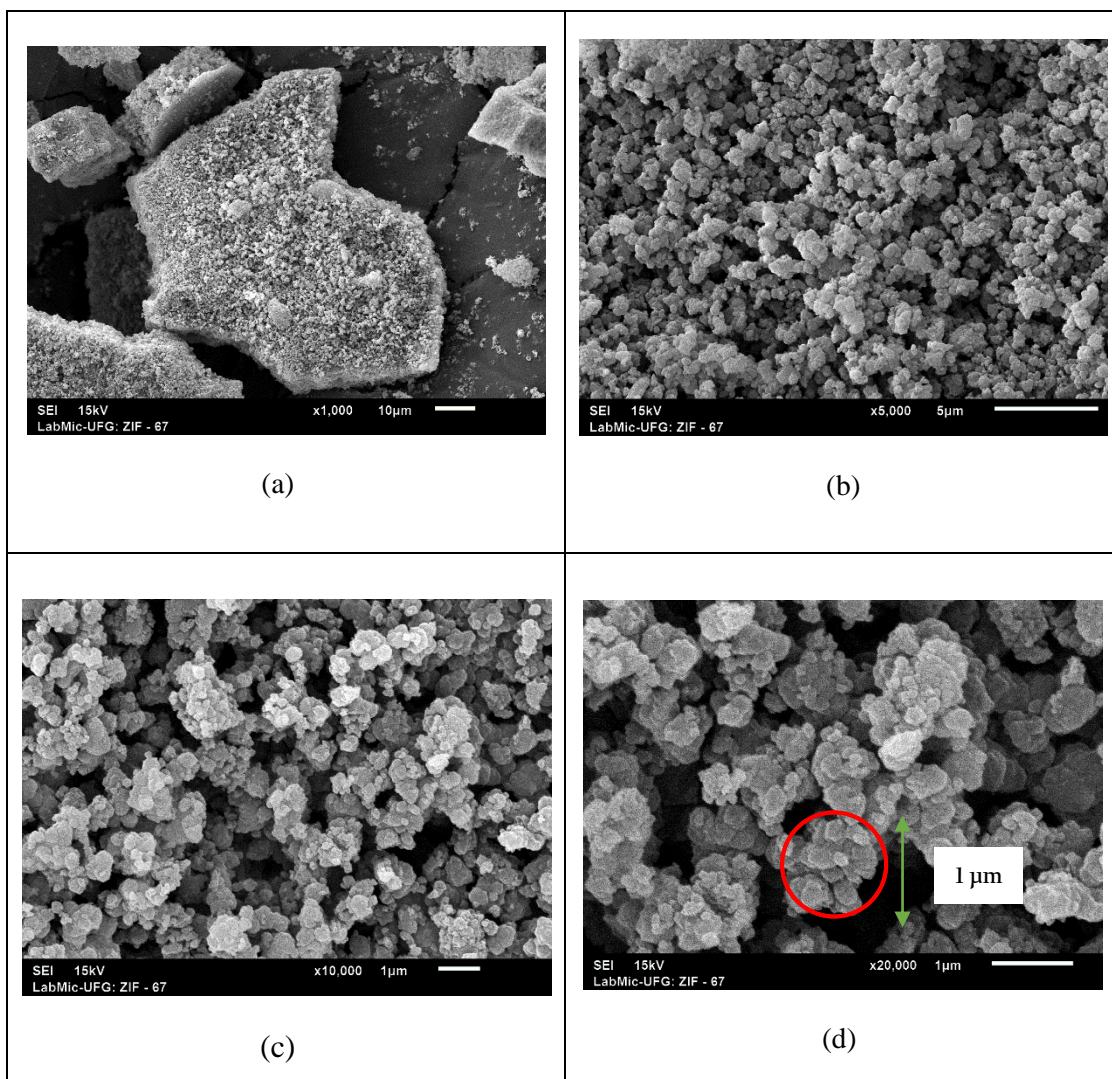
**Figura 3.5.** Isotherma de adsorción-desorción de  $N_2$  de la muestra ZIF-67 (M-CL).



**Figura 3.6.** (a) Volumen de poro acumulativo y (b) distribución de tamaño de poro H-K de la muestra ZIF-67 (M-CL).

### 3.4. Análisis morfológico del ZIF-67 mediante microscopia electrónica de barrido y de transmisión

La muestra sintetizada mediante molienda a mano y lavada con etanol cristalizó bajo la estructura de ZIF-67 cuya morfología fue caracterizada mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET), en donde en ambos casos se empleó una porción aleatoria de tal material pulverizado.

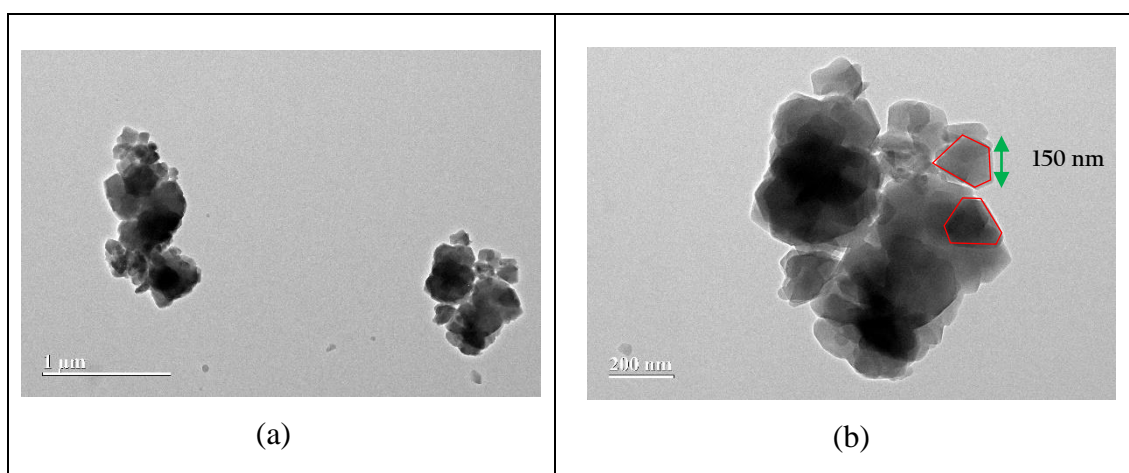


**Figura 3.7.** Imágenes por MEB de la muestra M-CL-ZIF67 bajo una ampliación de (a) 1000, (b) 5000, (c) 10000 y (d) 20000.

La figura 3.7 (a) muestra una partícula de ZIF-67 en un aumento de 1 000, la cual cristalizó bajo una estructura poliédrica irregulares, cuya superficie es abrupta y con un aspecto estrellado en toda su extensión. Esta segunda característica se hace más evidente en las figuras 3.7 (b, c y d), cuyos aumentos son de 5 000, 10 000 y 20 000, en donde se aprecia una estructura granulada con un crecimiento en forma de racimos en el orden de 1  $\mu\text{m}$ , además se observan zonas oscuras entre los gránulos aglomerados. De esta última descripción se llega a la conclusión de que la estructura del ZIF-67 cristaliza bajo una morfología porosa, lo cual se corresponde con el análisis de área superficial indicado en la sección 3.3, cuyo resultado fue que este material se clasificado como microporoso, tal como se esperaba de acuerdo con las características físicas de los marcos de imidazolato zeolíticos.



A continuación, se muestran las imágenes captadas por microscopía electrónica de transmisión (MET) del mismo material analizado previamente, para ello se consideraron los aumentos en el orden de 200 nm, tal como lo indica la figura 3.8 (b). Esta imagen nos permite visualizar con mayor detalle la morfología de los cristalitas del ZIF-67, en donde se observa que las partículas siguen el patrón de construcción de racimo poliédrico detectado por MEB, cuyos granos tienen un tamaño promedio en el orden de 150 nm, las zonas de tonos blancos indican las regiones porosas entre los granos, lo cual es compatible con los resultados de la microscopía electrónica de barrido.



**Figura 3.8.** Imágenes por MET de la muestra M-CL-ZIF67 a una escala de (a) 1  $\mu\text{m}$ , (b) 200 nm.

### **3.5. Análisis mediante la técnica de plasma de acoplamiento inductivo de la muestra filtrada**

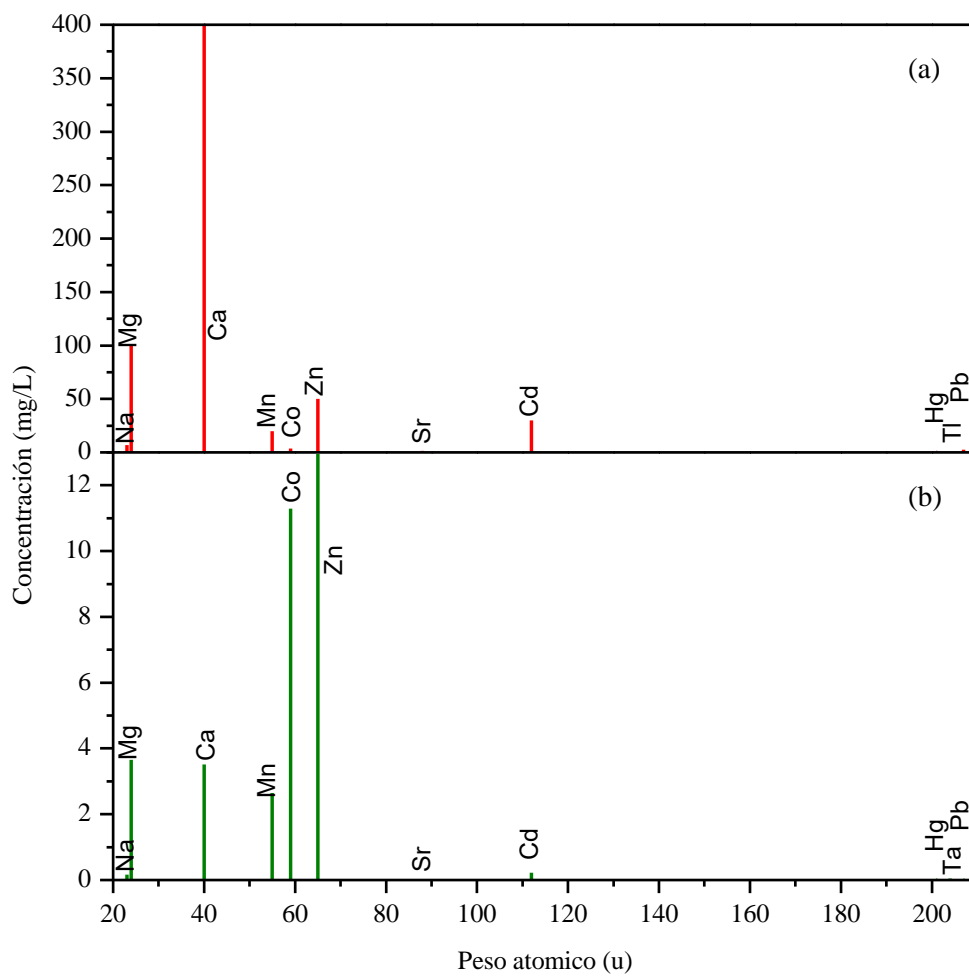
El estudio del filtrado a través de ZIF-67 fue analizado a partir de las composiciones elementales mediante la técnica de determinación de metales y elementos traza en agua y residuos mediante espectrometría de emisión atómica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP). La cantidad de muestra para cada medida fue de 2,5 ml disuelta en 100 ml de agua desionizada y preservada con 5 ml de ácido nítrico con una concentración volumétrica del 2%.

En la tabla 3.2, la cual es representada gráficamente en la Figura 3.9, muestra las Concentraciones de masa por volumen de los elementos en el líquido original contenido de iones proveniente del suelo extraído de la zona de relave de la planta piloto concentradora de la FIGMM-UNI y del líquido filtrado con ZIF-67 (ver secc. 2.2). Las

variaciones porcentuales de las concentraciones de los elementos presentes resultan en promedio mayor al 90%, lo cual es correspondido con el hecho que la muestra ZIF-67 (M-CL) tiene un área superficial de 1966,37 m<sup>2</sup>/g, lo cual le otorga una alta capacidad de adsorción. Por otro lado, la concentración de cobalto en el líquido filtrado es aproximadamente el doble de la de entrada, esto evidencia que el ZIF-67, (cuyo metal representativo en su estructura es el cobalto) sufre una descomposición parcial en el proceso de filtración, aunque su concentración de 3,63 mg/L solo represente el 0,59% del total de la muestra líquida filtrada.

**Tabla 3.2.** Concentraciones de los elementos del líquido filtrado detectados por ICP. La última columna representa la variación porcentual de las concentraciones.

Elemento	Peso atómico (u)	Conc. entrada (mg/L)	Conc. salida (mg/L)	Δ Conc. (%)
Sodio	22.99	6.98	0.16	-97.71
Magnesio	24.31	100.0	3.65	-96.35
Calcio	40.08	400.0	3.51	-99.12
Manganeso	54.94	20.0	2.6518	-86.74
Cobalto	58.93	3.63	11.2885	+210.90
Zinc	65.38	50.0	12.95	-74.10
Estroncio	87.62	1.40	0.014	-99.00
Cadmio	112.41	30.0	0.2195	-99.27
Mercurio	200.59	0.08	0.001	-98.77
Talio	204.39	0.36	0.046	-87.22
Plomo	207.2	2.397	0.0009	-99.96



**Figura 3.9.** Concentración de elementos químicos presentes en (a) el líquido original y (b) filtrado con ZIF-67 (M-CL). Nótese la diferencia de escalas entre ambas figuras.

## Capítulo 4

### Conclusiones y perspectivas futuras

#### 4.1. Conclusiones

Del proceso de síntesis del ZIF-67 mediante el método de *hand milling* y su caracterización física se llega a las conclusiones mencionadas a continuación:

La muestra obtenida inmediatamente después de la molienda manual no presenta la estructura cristalina esperada, siendo este hecho evidente por la presencia de una fase preliminar al ZIF-67, denominada ZIF-L-Co, en el patrón por DRX de la muestra, por lo cual fue necesario realizar un lavado riguroso con etanol ya que el efecto del alcohol sobre las componentes orgánicas es el de eliminar fases espurias e intermedias, la cual fue efectuada en una centrifugadora para así poder separar la fase líquida de la mezcla de la fase sólida relevante, cuyo resultado por DRX muestra que en esta última etapa se obtiene la estructura del ZIF-67 libre de fases secundarias.

Se demostró que la estructura cristalina es tipo cúbica con un parámetro de red de 17,0 Å, donde los átomos de cobalto están enlazados con los nitrógenos procedentes del ligando orgánico generando una red tipo sodalita, lo cual es correspondido con el análisis por FTIR donde se detectó la frecuencia emitida por las vibraciones de enlaces Co-N correspondiente al número de onda de  $427\text{ cm}^{-1}$ . Este tipo de armazón forma una cavidad hueca en el centro de la celda unitaria, conduciendo a las características porosas de este material, el cual posee un área superficial específica de Langmuir  $1966,37\text{ m}^2/\text{g}$  y un tamaño de poro promedio de 0.84 nm, lo cual clasifica al ZIF-67 como un material microporoso.

Características microestructurales adicionales del ZIF-67 fueron mostradas mediante el análisis por microscopia, el cual manifiesta una superficie porosas conformada por partículas policristalinas poseen una geometría poliédrica y un tamaño de grano promedio de 150 nm conforme a los resultados del análisis porosimétrico mencionados.

La estructura microporosa de ZIF-67 justifica la alta capacidad de adsorción de iones metálicos, el cual fue comprobado en el experimento de filtración de un suelo disuelto, en el cual el ZIF-67 en polvo fue capaz de filtrar un promedio de 94% de las masas de los elementos presentes; sin embargo, es notorio el desprendimiento de cobalto en este mismo procedimiento por parte del propio filtro, lo cual podría deberse a la disolución del ZIF-67 bajo la presencia del agua proveniente de la muestra líquida.

## **4.2. Sugerencias y perspectivas futuras**

En virtud de la síntesis de ZIF-67, se sugiere hacer variaciones en la relación de masas en los reactivos, lo cual podría reducir las pérdidas presentes en el lavado con alcohol. Además, un mayor control de las propiedades microestructurales podría ser realizado a través de un proceso de molienda mecánica de baja energía, en el cual se obtiene un material nanoestructurado, donde el área superficial podría incrementarse en función al tiempo de molienda.

Por otro lado, respecto al prototipo de filtro en base al ZIF-67, se sugiere un estudio más detallado tanto en el ensamble del dispositivo de filtrado como en el control de parámetros relevantes en dicho proceso, por ejemplo, la aplicación de presiones mediante una prensa para obtener pastillas rígidas de ZIF-67 podría reducir las pérdidas de cobalto en dicho proceso. Otros parámetros para considerar son la longitud del tubo contenedor del filtro, la relación en masa y/o volumen entre la muestra líquida y el filtro sólido, entre otras.

Recientemente, se descubrió que el ZIF-67 posee propiedades triboeléctricas, y junto a sus conocidas propiedades estructurales, otras aplicaciones plausibles para el ZIF-67 podría ser en la fabricación de supercapacitores a partir del almacenamiento de energía o en la producción de filtros de gases como purificadores de oxígeno, lo cual tendría una amplia utilidad en el ámbito salubre y experimental.

## Referencias

- [1] M. Shariat, A. Ali, Civil Eng. Urban. 6 (2016) 84-93
- [2] X. C. Huang, Y. Y. Lin, J. P. Zhang, X. M. Chen, Angew. Chem. 118 (2006) 1587 – 1589
- [3] H. Hayashi, A. P. Côté, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, Nat. Mater. 6 (2007), 501 – 506
- [4] A. Zanon, S. Chaemchuen, B. Mousavi, F. Verpoort, J. Co. U. 20 (2017) 282–291
- [5] O. Shekhah, R. Swaidan, Y. Belmabkhout, M. du Plessis, Tia Jacobs, L. Barbour, I. Pinnau, M. Eddaoudi, Chem. Commun. 50 (2014) 2089
- [6] M. Tu, S. Wannapaiboon, K. Khaletskaya, R. Fischer, Adv. Funct. Mater, (2015), 25, 4470–4479
- [7] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn, Physical Review Letters (1984), 53, 1951-1953
- [8] W. Steurer, S. Deloudi, Crystallography of quasicrystals, Springer, (2009)
- [9] M. Pillaca, *Estudio de los efectos de la nanoestructuración sobre las propiedades estructurales y magnéticas del cuasicristal icosaédrico  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$* , Tesis de Maestría, UNMSM, 2013
- [10] N. Ashcroft, N. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing (1976)
- [11] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, Chemistry of zeolites and related porous materials, Wiley (2007)
- [12] A. Curi, W. Granda, H. Lima, W. Sousa, Inf. tecnol. (2006), 17, 111-118
- [13] G. Carriedo, D. San José, D. San José, *Curso de iniciación a la Química Organometálica*, Servicio de Publicaciones de la Universidad de Oviedo, 1 (1995) 11
- [14] C. Marshall, S. Staudhammer, C. Brozek, Chem. Sci., 10 (2019) 9396-9408
- [15] Banerjee R., Phan A., Wang B., et. al, Science 319 (2008) 939-943
- [16] R. Salunkhe, C. Young, J. Tang, et al, Chem. Commun. 52(26) (2016) 4764-4767
- [17] H. He, D. Collins, F. Dai, et al, Cryst. Growth Des. 10(2) (2010) 895-902
- [18] C. Diercks, O. Yaghi, Science 355(6328) (2017) 923-933
- [19] H. Zhang, J. Zhong, G. Zhou, J. Wu, Z. Yang, X. Shi, Journal of Nanomaterials (2016) ID 9648386
- [20] D. Matatagui, A. Sainz-Vidal, I. Gràcia 2, E. Figueras, C. Cané, J. Saniger, Proceedings (2017), 1, 462
- [21] Ming Niew, Shun Lua, Dan Leia, Chi Yangb, Zuzhen Zhaoc, J. Electrochem. Soc. 164 (2017) 952-957

- [22] M. Faustini, J. Kim, G. Jeong, J. Kim, H. Moon, W. Ahn, D. Kim, *Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 14619–14626
- [23] P. Beldon, L. Fábíán, R. Stein, A. Thirumurugan, A. Cheetham, T. Friscic, *Angew. Chem.* 49 (2010) 9640 – 9643
- [24] H. Cho, J. Kim, S. Kim, W. Ahn, *Microporous Mesoporous Mater.* 169 (2013) 180-184
- [25] J. Park, S. Park, S. Jhung, *J.K.C.S.* 53 (2009) 553-559
- [26] J. Patterson, B. Bailey, *Solid-State Physics*, 2nd edition, Springer, USA (2010)
- [27] Cullity B. and Stock S., *Elements of X-ray diffraction*, 3rd edition, Prentice Hal, New York (2001)
- [28] Dabrowski, A., *Adsorption-from theory to practice. Advances in Colloid and Interface Science*, 93 (2001) 136-224
- [29] S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society.* 60 (2) (1938) 309–319.
- [30] IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt. 1, *Colloid and Surface Chemistry. Pure Appl. Chem.* 31 (1972) 578
- [31] Bruker, *Espectrómetro FT-IR de vacío VERTEX 70v*, <https://www.bruker.com/es/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-research-spectrometers/vertex-research-ft-ir-spectrometer/vertex-70v-ft-ir-spectrometer.html>
- [32] D. Skoog, D. West, F. James, S. Crouch, *Fundamentos de química analítica*, Cengage Learning (2014)
- [33] J. Zhang, T. Zhang, D. Yu, K.Xiaoa, Y. Honga, *Cryst. Eng. Comm.* 17 (2015) 8212-8215
- [34] I. Langmiur, *The Research Laboratory of the General Electric Company*, 40 (9) (1918) 1361–1402
- [35] D. Askeland, P. Fulay, W. Wriqth, *The sciencie and engineering of materials*, 6 ed, Cengage Learning, 2010
- [36] L. Jia-Bao, M. Shafiq, A. Haidar, A. Naseem, S. Asghar, *Mathematics.* 7 (42) (2019)
- [37] Z. Kampouraki, D. Giannakoudakis, V. Nair, B. Hosseini, Ahmad, J. Colmenares, E. Deliyanni, *Molecules*, 24 (24), (2019)
- [38] J. White, *Latin American and Caribbean Journal of Engineering Education* (378-884-1-RV) (2013)
- [39] G. Lestari, *Hydrothermal Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks-8 (ZIF-8) Crystals with Controllable Size and Morphology*, Tesis de Maestría, KAUST, 2012

- [40] J. Rouquerol, International Union of Pure and Applied Chemistry, 66 (8), (1994), 1739-1758
- [41] D. Skoog, F. Holler, S. Crouch, *Principios de análisis instrumental*, 6 ed., CENAGE Learning
- [42] A. Quintana, Exposición sobre la Microscopía Electrónica de Barrido y el Microanálisis EDX, Oviedo, 2011
- [43] B. Toby, Powder Diffraction, 21 (1), (2006), 67 - 70



## Apéndice

### Cálculo del área superficial y tamaño de poro según el método Langmuir

#### A.1. Área superficial específica

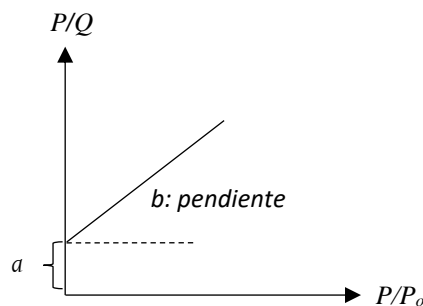
El método presentado a continuación es aplicado específicamente a materiales microporosos, es decir, aquellas que corresponden a una isoterma de adsorción tipo I, según IUPAC, en donde Langmuir plantea un modelo de saturación superficial por monocapa [34], en ella se plantea que la curva está descrita por la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{Q} = \frac{1}{\beta Q_m} + \frac{P}{Q_m} \quad (\text{A.1})$$

donde  $Q$  es la cantidad específica de nitrógeno adsorbido,  $P$  es la presión sometida al gas,  $Q_m$  y  $\beta$  son parámetros que se calculan a partir de los datos experimentales según las siguientes relaciones:

$$Q_m = \frac{1}{b}, \quad \beta = \frac{b}{a} \quad (\text{A.2})$$

Los valores de  $a$  y de  $b$  corresponden a la pendiente y a la intersección con el eje de las ordenadas de la recta definida por la ecuación A.1 válido en el rango de  $0,05 < P/P_0 < 0,35$ , según la figura A.1.



**Figura A.1.** Recta Langmuir para el cálculo de los parámetros  $Q_m$  y  $\beta$ .

A partir de los parámetros obtenidos, el valor del área superficial específica según el modelo de Langmuir es obtenida mediante la siguiente relación:

$$A = \frac{SQ_m N_A}{v} \quad (\text{A.3})$$

donde  $N_A = 6,022 \times 10^{23}$  es el número de Avogadro,  $S = 0,162 \text{ nm}^2$  es la sección transversal molecular del nitrógeno y  $v = 22,7 \text{ L/mol}$  es el volumen molar de la misma sustancia.

## A.2. Tamaño de poro promedio

A partir de las isothermas de adsorción, es posible calcular la distribución de volumen de poro respecto al tamaño del conjunto de poros presentes en un sólido. Una teoría que describe esta distribución fue planteada por Horváth y Kawazoe [20], quienes determinaron la relación entre el tamaño de poro  $D$  y la presión relativa  $P/P_0$  (siendo  $P_0$  el valor de la presión de saturación) según la ecuación:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{62,38}{D - 0,64} \left[ \frac{1,895 \times 10^{-3}}{(D - 0,32)^3} - \frac{2,709 \times 10^{-7}}{(D - 0,32)^9} - 0,05 \right] \quad (\text{A.5})$$

además, experimentalmente se obtiene el volumen acumulado  $V_p$  del gas adsorbido en la superficie de los poros respecto al aumento de presión  $P$ , y, teniendo en cuenta la ecuación A.5, se obtiene la relación matemática entre  $V_p$  y  $D$ , la cual conduce a la distribución del tamaño de poro en la muestra por medio de la derivada:

$$\frac{dV_p(D)}{dD} \quad (\text{A.6})$$

Teniendo en cuenta un modelo de poro bajo una geometría cilíndrica (figura A.2), el tamaño de poro promedio del sólido viene dado por:

$$\langle D \rangle = \frac{4V_a}{A} \quad (\text{A.7})$$

donde  $V$  es el volumen acumulado total en el poro y  $A$  es el área superficial específica obtenida en la ecuación 2.6.



**Figura A.2.** Modelo de poro cilíndrico cuyo diámetro representa el tamaño de poro promedio.