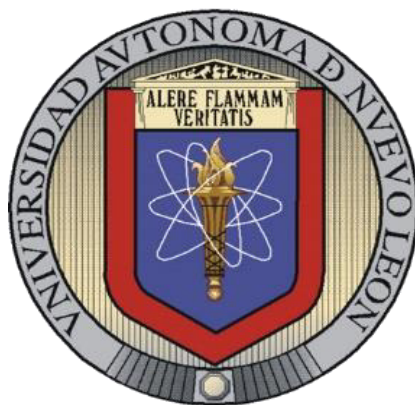


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



SÍNTESIS DE UN NUEVO ARMAZÓN ORGANOMETÁLICO DE ZINC CON
POTENCIAL APLICACIÓN EN LA ADSORCIÓN DE COLORANTES Y
PRODUCCIÓN DE CARBÓN POR EL MÉTODO DE PLANTILLA SUAVE

POR
OSCAR OMAR PIÑÓN NIÑO

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
PROCESOS SUSTENTABLES

AGOSTO, 2019

“Síntesis de un nuevo armazón organometálico de zinc con potencial aplicación en la adsorción de colorantes y producción de carbón por el método de plantilla suave”

Aprobación de la Tesis:

Dra. Margarita Loredo Cancino
Presidente

Dr. David Alejandro de Haro del Río
Secretario

Dr. Rodrigo Alonso Chan Navarro
Vocal

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez
Sub-Directora de Posgrado

“Síntesis de un nuevo armazón organometálico de zinc con potencial aplicación en la adsorción de colorantes y producción de carbón por el método de plantilla suave”

Revisión de la Tesis:

Dra. Margarita Loredó Cancino
Asesor de Tesis

Dr. Eduardo Soto Regalado
Co-asesor de Tesis

Dr. Rodrigo Alonso Chan Navarro
Revisor

Dr. Nancy Elizabeth Dávila Guzmán
Revisor

Dr. David Alejandro de Haro del Río
Revisor

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez
Sub-Directora de Posgrado

AGRADECIMIENTOS

A Dios por la vida, la salud y el entendimiento.

A mi familia que siempre me brindó su apoyo incondicional, mi madre, mi padre, mi hermano y demás primos y tíos que siempre estuvieron conmigo.

A mi Alma Mater, la Universidad Autónoma de Nuevo León y a la Facultad de Ciencias Químicas por abrirme las puertas nuevamente al permitirme estudiar esta maestría.

A mi asesora de tesis, la Dra. Margarita Loredo Cancino por el tiempo, sus conocimientos, apoyo y sobre todo la paciencia que me tuvo para la realización de este proyecto. También agradecer a mi Co-Director de tesis el Dr. Eduardo Soto Regalado; y de igual manera a mi comité tutorial, la Dra. Nancy Elizabeth Dávila Guzmán, el Dr. Rodrigo Alonso Chan Navarro y el Dr. David Alejandro de Haro del Río por todo su aporte en la realización de este trabajo. Sin olvidar a la Dra. Rosa Jiménez, con quien se realizó una estancia en el CIQA de Saltillo.

Al CONACyT por el apoyo económico brindado.

A las instituciones externas a la Facultad de Ciencias Químicas involucradas en el proyecto de tesis, tales como el CIIDIT de la UANL, el Instituto de Ingeniería Civil de la UNAL y el CIQA de Saltillo.

Por último pero no menos importante, mis compañeros de maestría con quienes compartí tantos buenos momentos, y los llevaré siempre en mi mente y corazón. Reyes, Felipe, Karina, Dagoberto, Paco, Eric, Alejandra, Santiago, Tatiana, Diego G., Diego P., Raisa, Susana, Pablo y Laura.

RESUMEN

Oscar Omar Piñón Niño

Fecha de graduación Agosto, 2019

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: SÍNTESIS DE UN NUEVO ARMAZÓN ORGANOMETÁLICO DE ZINC CON POTENCIAL APLICACIÓN EN LA ADSORCIÓN DE COLORANTES Y PRODUCCIÓN DE CARBÓN POR EL MÉTODO DE PLANTILLA SUAVE

Número de páginas: 71

Candidato para el grado de:
Maestría en Ciencias con
orientación en Procesos
Sustentables

Propósito y método de estudio: En la presente investigación se sintetizó y caracterizó químicamente una nueva base de Schiff, la cual se empleó como el ligante de un nuevo armazón organometálico de zinc. Dicho armazón fue caracterizado estructural y superficialmente, y probado en la adsorción de los colorantes rodamina B y azul de metileno en proceso batch a 30 °C. El nuevo MOF también fue pirolizado para evaluar su potencial aplicación en la producción de carbón por el método de plantilla suave.

Contribución y conclusiones: El presente trabajo muestra la síntesis de un nuevo MOF de zinc a partir de una base de Schiff no reportada. El MOF sintetizado fue utilizado como adsorbente para la remoción de los colorantes rodamina B y azul de metileno; presentando resultados prometedores al compararse con otros materiales adsorbentes aplicados en la remoción de estos contaminantes. Finalmente, al realizársele al MOF la prueba de pirólisis para la producción del carbón derivado a partir del MOF; se obtuvo un rendimiento de carbón producido comparable con el análisis termogravimétrico que fue le realizado al MOF previamente; el rendimiento de la producción de carbón fue superior al 50 %.

FIRMA DEL ASESOR:

Dra. Margarita Loredo Cancino

TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO	PÁGINA
AGRADECIMIENTOS.....	iv
RESUMEN.....	v
TABLA DE CONTENIDO.....	vi
LISTA DE TABLAS.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	ix
NOMENCLATURA.....	x
CAPITULO I.....	1
INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 <i>PRODUCCIÓN DE MATERIALES CARBONOSOS</i>	1
1.1.1 Síntesis de carbón por el método de plantilla.....	2
1.2 <i>AGUAS CONTAMINADAS CON COLORANTES</i>	3
1.3 <i>REMOCIÓN DE COLORANTES DE EFLUENTES ACUOSOS</i>	6
1.3.1 Métodos químicos.....	7
1.3.1.1 Procesos de oxidación	7
1.3.1.1.1 Procesos avanzados de oxidación (PAO)	7
1.3.1.1.2 Oxidación química	8
1.3.1.2 Coagulación-floculación	8
1.3.2 Métodos biológicos.....	9
1.3.2.1 Biodegradación por biomasa	9
1.3.2.2 Adsorción por biomasa	9
1.3.3 Métodos físicos.....	10
1.3.3.1 Procesos de membrana	10
1.3.3.2 Adsorción	10
1.4 <i>ARMAZONES ORGANOMETÁLICOS (MOFs)</i>	12
CAPITULO 2.....	14
ANTECEDENTES.....	14
CAPITULO 3.....	19
ANÁLISIS CRÍTICO, HIPÓTESIS, OBJETIVOS Y APORTACIÓN CIENTÍFICA.....	19
3.1 <i>ANÁLISIS CRÍTICO</i>	19
3.2 <i>HIPÓTESIS</i>	21
3.3 <i>OBJETIVOS</i>	21
3.3.1 Objetivo general.....	21
3.3.2 Objetivos específicos.....	22
3.4 <i>APORTACIÓN CIENTÍFICA</i>	22
CAPITULO 4.....	23

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	23
4.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)	23
4.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	24
4.3 ESPECTROSCOPIA DE RAMAN	25
4.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVOS (XRD).....	27
4.5 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	28
4.6 PROPIEDADES TEXTURALES	29
4.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	30
4.8 ESPECTROSCOPIA POR ABSORCIÓN MOLECULAR UV-VIS.....	31
CAPITULO 5	32
METODOLOGÍA.....	32
5.1 REACTIVOS	32
5.2 SÍNTESIS DEL PRECURSOR FHQ	32
5.3 SÍNTESIS DEL LIGANTE	33
5.4 SÍNTESIS DEL NUEVO MOF DE ZINC	34
5.5 PRUEBAS DE ADSORCIÓN DE RB Y AM EN EL MOF	35
5.6 SINTESIS DE CARBÓN POR PIRÓLISIS DEL ZN-MOF.....	37
5.7 EQUIPOS.....	38
5.8 DISPOSICIÓN DE RESIDUOS.....	40
CAPITULO 6	42
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	42
6.1 SÍNTESIS DEL PRECURSOR FHQ	42
6.2 SÍNTESIS DEL LIGANTE	44
6.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FTIR)	45
6.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	47
6.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVOS (XRD).....	48
6.6 PRPIEDADES TEXTURALES	48
6.7 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	50
6.8 ANÁLISIS SEM.....	51
6.9 CURVA DE CALIBRACIÓN DE ESPECTROFOTÓMETRO.....	52
6.10 PRUEBAS DE ADSORCIÓN DE RM Y AM EN EL ZN-MOF	54
6.11 SÍNTESIS DE CARBÓN A PARTIR DE LA PIRÓLISIS DEL ZN-MOF	58
CAPITULO 7	60
CONCLUSIONES	60
CAPITULO 8	63
PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES	63
BIBLIOGRAFÍA	65

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1. Carbonización asistida por plantillas.....	2
2. Propiedades de los colorantes AM y RB	5
3. Resumen de MOFs utilizados en adsorción de colorantes...	14
4. Resumen de MOFs utilizados para sintetizar carbón mesoporoso sin añadir fuente de carbono complementaria.....	17
5. Resumen de MOFs utilizados para sintetizar carbón mesoporoso añadiendo fuente de carbono complementaria.....	17
6. Límites máximos permisibles en la descarga de aguas residuales de la industria textil.....	19
7. Disposición de contenedores para el manejo y gestión de residuos peligrosos de la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL.....	40
8. Principales bandas FTIR para el ligante y el MOF sintetizado (cm^{-1}).....	47
9. Parámetros de las isothermas estimados a partir de los datos experimentales de la adsorción de AM y RB en MOF	55
10. Valores de q_{max} para la adsorción de AM en diferentes adsorbentes.....	56
11. Valores de q_{max} para la adsorción de RM en diferentes adsorbentes.....	57

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Estructura de la molécula de (a) AM y (b) RB	6
2. Esquematación de la síntesis del MOF-5.....	12
3. Representación esquemática de la construcción de un armazón organometálico.....	13
4. Ejemplo de una molécula base de Schiff.....	15
5. Esquema de la síntesis Reimer-Tiemann para el precursor FHQ	32
6. Esquema de la reacción de condensación para la síntesis del ligante.....	34
7. Esquema de reacción solvotermal para la síntesis del MOF	34
8. Asignación de carbonos para la FHQ	42
9. Espectro a) RMN ¹ H y b) RMN ¹³ C de la FHQ en CDCl ₃	43
10. Asignación de carbonos para el ligante base de Schiff.....	44
11. Espectro RMN ¹ H (a) y RMN ¹³ C (b) del ligante base de Schiff en (CD ₃) ₂ SO	45
12. Espectro de FTIR del ligante y el Zn-MOF sintetizado.....	46
13. Espectro Raman del Zn-MOF	47
14. Análisis XRD del MOF.....	48
15. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K (a) y distribuciones de tamaño de poro (b).....	49
16. TGA (DTG incluido) del ligante base de Schiff (a) y el Zn- MOF (b)	50
17. Imágenes SEM a magnificaciones de 50 000x (a), 100 000x (b), 200 000x (c) y EDS (d).....	52
18. Recta de calibración de la RB (a) y el AM (b) en espectrofotómetro.....	53
19. Isotherma de adsorción de AM en Zn-MOF . Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas continuas indican los datos predichos por los modelos de Langmuir y Freundlich.....	54
20. Producción de carbón (derecha) a partir del Zn-MOF (izquierda).....	58
21. Acercamiento del análisis termogravimétrico de 200 a 900 °C y rendimiento esperado a 600 °C.....	58

NOMENCLATURA

ABS	Absorbancia
AcOH	Ácido acético
AM	Azul de metileno
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
C_0	Concentración inicial
C_e	Concentración en el equilibrio
CIIDIT	Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo de Ingeniería y Tecnología
CIQA	Centro de Investigación en Química Aplicada
CO ₂	Dióxido de carbono
Dp	Diámetro promedio de poro
EPA	Environmental Protection Agency
EUA	Estados Unidos de América
FTIR	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier
ICDD	International Center of Diffraction Data
M	Masa
MHz	Megahertz
MOF	Armazón organometálico
O ₃	Ozono
p.f.	Punto de fusión
pH	Potencial de hidrógeno
ppm	Partes por millón
POA	Procesos de oxidación avanzada
q_e	Capacidad de adsorción en el equilibrio
q_{max}	Capacidad de máxima de adsorción
RB	Rodamina B
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
rpm	Revoluciones por minuto
TEA	Trietilamina
UANL	Universidad Autónoma de Nuevo León
UV	Ultravioleta
V	Volumen
Zn	Zinc
Zn-MOF	MOF de zinc
λ	Longitud de onda
δ	Desplazamiento químico
u	Vibración

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 PRODUCCIÓN DE MATERIALES CARBONOSOS

Los materiales carbonosos son una amplia clase de sólidos compuestos primariamente por carbono elemental, e incluyen al grafeno, óxidos de grafeno, nanotubos de carbono, fibras de carbón, grafito, carbón activado, diamante, fullereno, biocarbones, hidrocarbones, compositos de carbono, entre otros. Estos materiales tienen muchas aplicaciones científicas hoy en día [1]. Por ejemplo, se emplean como materiales de electrodo para baterías, celdas de combustible, adsorbentes, almacenamiento de gases y soportes catalíticos [2]. Su uso en aplicaciones tan diversas está relacionado a sus propiedades físicas y químicas, tales como la conductividad eléctrica y térmica; estabilidad química y térmica; baja densidad, área superficial y también a la amplia disponibilidad de materia prima.

Los materiales carbonosos pueden ser naturales (como el grafito, diamante, carbones minerales y vegetales) o sintéticos. Existe una amplia variedad de materiales reportados en la literatura que han sido seleccionados como precursores para la síntesis de carbón; esto se debe a que las propiedades fisicoquímicas del precursor y el método de preparación, son los responsables por las propiedades finales del material obtenido, tales como su microestructura y características texturales; así como sus posibles aplicaciones.

1.1.1 Síntesis de carbón por el método de plantilla

Dependiendo de la aplicación, en algunos casos es importante controlar y diseñar la estructura porosa del carbón que se desee obtener; es decir controlar el diámetro promedio de poro (D_p), ya sea si se busca la formación de microporos ($D_p < 2 \text{ nm}$), mesoporos ($2 \text{ nm} < D_p < 50 \text{ nm}$) o macroporos ($50 \text{ nm} < D_p$) en el material carbonoso. Una técnica innovadora para lograr esto es la carbonización del precursor mediante el uso de plantillas, donde la morfología y la estructura de poro en los carbones resultantes se rigen principalmente por el material utilizado como plantilla [3]. Si bien la carbonización asistida por plantilla se propuso en primer lugar para controlar la morfología de los materiales de carbono, también se ha utilizado para preparar materiales derivados de carbono con tamaño y estructura de poros controlados [4]. Las plantillas utilizadas a menudo en la literatura se enumeran en la **Tabla 1** junto con las características estructurales de los carbones resultantes [3].

Tabla 1. Carbonización asistida por plantilla.

	Plantilla	Estructura de poro
Plantilla dura	Zeolitas	Microporoso ordenado
	Sílicas mesoporosas	Mesoporoso ordenado
	MgO	Mesoporoso
Plantilla suave	Copolímeros tensoactivos	Mesoporoso ordenado
	Armazones organometálicos	Micro y mesoporoso

El método de carbonización con plantilla usualmente involucra los siguientes pasos [5]:

- a. Síntesis de la plantilla porosa con la estructura deseada. La plantilla puede ser inorgánica (plantilla dura) u orgánica (plantilla suave).

- b. Introducción de un precursor carbonoso adecuado en los poros de la plantilla.
- c. Carbonización del composito plantilla/precursor.
- d. Remoción de la plantilla dura.

El método de la plantilla suave es muy prometedor en el campo de la síntesis de carbones porosos debido a que la plantilla orgánica, al ser en sí misma un precursor carbonoso, forma parte del material final, lo que aumenta el rendimiento en la producción del carbón obtenido y se evita el paso de remoción de la plantilla, el cual puede ser difícil de llevar a cabo.

En el presente trabajo de tesis se trabajará en la síntesis de un nuevo armazón organometálico (MOF) con potencial para ser utilizado como plantilla en la síntesis de un material para producir, a partir de su pirólisis, un material carbonoso. En ese sentido, el material sintetizado debe tener cavidades nanométricas y canales abiertos, donde se introducirá el precursor carbonoso mediante el fenómeno de adsorción. Por otra parte, los materiales adsorbentes (como carbón activado, zeolitas, y más recientemente MOFs) una vez utilizados en los procesos de adsorción de compuestos orgánicos, representan una contaminación secundaria, ya que tienen que ser dispuestos en lugares especiales. Sin embargo, al ser utilizados como materia prima para la síntesis de carbones, siendo el adsorbente usado la plantilla y el adsorbato la fuente carbonosa, permiten la estabilización del contaminante adsorbido y revaloración del adsorbente gastado.

1.2 AGUAS CONTAMINADAS CON COLORANTES

El rápido desarrollo industrial ha provocado que la contaminación del agua sea cada vez más grave, lo que resulta en la escasez del suministro de este recurso [6]. Una de las principales fuentes de contaminación del agua son

las aguas residuales contaminadas con colorantes [7]. El uso de colorantes naturales ha sido empleado desde hace 5000 años, pero el descubrimiento de los colorantes sintéticos en el siglo XIX ha sustituido el uso de colorantes naturales [8]. Inicialmente, los pigmentos se obtuvieron de plantas, insectos, animales y minerales, siendo considerados como renovables, ecológicos y biodegradables. Sin embargo, los colorantes naturales mostraron algunos problemas de estabilidad, que se resolvieron con el descubrimiento de colorantes sintéticos [9].

Los colorantes generalmente son compuestos orgánicos ampliamente utilizados en la industria textil, cosmética, de la impresión, del papel, alimenticia, etc. [6]. Las moléculas de colorante se componen de dos componentes clave: los cromóforos, responsables de producir el color, y los auxocromos, que no sólo pueden complementar el cromóforo, sino también hacer que la molécula sea soluble en agua y dar mayor afinidad (para unirse) hacia las fibras [10].

A la fecha, hay más de 100,000 colorantes comerciales, con una producción mayor a 700,000 toneladas/año en todo el mundo, de los cuales alrededor del 2% de los colorantes producidos se descargan directamente durante los procesos de fabricación, y en la industria textil casi el 10% de la pérdida de colorante se produce durante el proceso de teñido [11]. Además, las industrias textiles utilizan más de 7,000 compuestos y aditivos diferentes que consumen grandes volúmenes de agua; lo que da como resultado efluentes fuertemente salinos, alcalinos y coloreados [9]. La calidad del agua está altamente influenciada por el color e incluso una pequeña cantidad de colorante es altamente visible e indeseable, aquí radica la importancia de su remoción [12].

Es preocupante en los colorantes sintéticos la presencia de aminas aromáticas genotóxicas y el uso de metales (por ejemplo, Cr, Cu y Ni), los cuales son tóxicos para la vida acuática [13]. En la salud humana, por ejemplo,

tienen efectos tóxicos directos e indirectos, ya que están asociados con cáncer, ictericia, tumores, irritación de la piel, alergias, defectos cardiacos y mutaciones [14], mientras que la presencia de colorantes en sistemas acuáticos, incluso a concentraciones muy bajas, imparte color al ecosistema, lo que aumenta la demanda química de oxígeno, sólidos suspendidos e impedimento de la penetración de la luz en el agua, causando perturbaciones en el ecosistema [15].

Los colorantes son difíciles de degradar naturalmente debido a su foto-estabilidad, estructuras complejas y origen sintético, además que podrían crear intermediarios tóxicos y peligrosos durante su degradación [16]. Tienen variedad de estructuras, tales como ácidas, básicas, azo ($-N=N-$), antraquinona y complejos metálicos. Además, cabe resaltar que el tratamiento aeróbico utilizado por los sistemas municipales de alcantarillado no logra la decoloración de efluentes contaminados con colorantes [17].

El azul de metileno (**AM**) es un colorante ampliamente usado en la industria textil en la coloración de lana de oveja, fibras de algodón y seda; es un colorante catiónico (básico), debido a las cargas positivas del nitrógeno. Además el **AM** es conocido por su alta adsorción en alimentos sólidos [18]. La **Tabla 2** muestra algunas propiedades del colorante azul de metileno [18] y la **Figura 1** muestra la estructura de la molécula de **AM**.

Tabla 2. Propiedades de los colorantes **AM** y **RB**.

Propiedad	AM	RB
Longitud de onda de máxima absorbancia (nm)	664	556
Fórmula molecular	$C_{16}H_{18}N_3SCl$	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Peso molecular (g/mol)	319.8	443.5
Tamaño de la molécula (nm)	1.44	1.8

Según la agencia federal del gobierno de Estados Unidos Environmental Protection Agency (EPA), este colorante no es considerado como altamente tóxico, pero si puede tener varios efectos dañinos a la salud humana [18]. Por inhalación puede provocar dificultad para respirar y por ingestión causa sensación de quemadura y puede provocar náusea, vómito, sudoración excesiva, síntomas de gastritis, confusión y metemoglobinemia [19].

La rodamina B (**RB**) es un colorante sintético cancerígeno ampliamente utilizado en la industria textil, del cuero y de la pintura, y como medio de tinción en laboratorios biológicos. La descarga de **RB** en el medio acuático resulta en un efluente de agua residual con alta toxicidad, baja transparencia a la luz y alto contenido de carga orgánica, que puede ser consumida tanto por diferentes seres vivos [20]. La **RB** puede irritar la piel, ojos y el tracto respiratorio y es cancerígena y tóxica para los sistemas reproductivo y nervioso. Las propiedades de la **RB** y su estructura molecular se muestran en la **Tabla 2** y la **Figura 1**.

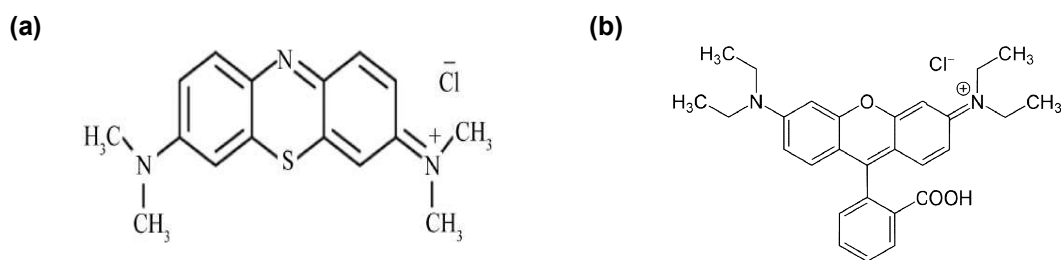


Figura 1. Estructura de la molécula de (a) **AM** y (b) **RB**.

1.3 REMOCIÓN DE COLORANTES DE EFLUENTES ACUOSOS

Actualmente, el tratamiento de aguas residuales contaminadas con colorantes es un problema ambiental urgente. La legislación gubernamental se ha vuelto cada vez más estricta, especialmente en los países más

desarrollados, con respecto a la eliminación de estos contaminantes de los efluentes industriales [17]. Esto ha fomentado el desarrollo de una amplia gama de métodos para el tratamiento de colorantes sintéticos en aguas residuales, para disminuir su impacto en el medio ambiente [21]. Actualmente los principales métodos de tratamiento de colorantes son divididos en métodos químicos, biológicos y físicos [17].

1.3.1 Métodos químicos

1.3.1.1 Procesos de oxidación

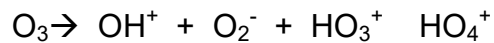
Estos son los métodos químicos más utilizados de degradación de colorantes debido a su facilidad de aplicación [22]. Los procesos de oxidación se categorizan como procesos avanzados de oxidación (PAO) y oxidación química [22].

1.3.1.1.1 Procesos avanzados de oxidación (PAO)

Los PAO son procesos en los que se producen radicales hidroxilo en grandes cantidades. Los radicales hidroxilo son poderosos agentes oxidantes con un potencial de oxidación de 2.33 V y muestran tasas más rápidas de reacciones de oxidación en comparación con los oxidantes convencionales tales como el peróxido de hidrógeno o el permanganato de potasio [22]. Los PAO incluyen la oxidación fotocatalítica, la cual involucra el uso de la luz solar para la activación del catalizador semiconductor y las reacciones Fenton (reacción entre iones Fe^{3+} y H_2O_2). La desventaja principal de este método, es la generación de lodos a través de la floculación del reactivo y las moléculas de colorante [22]. El lodo, que contiene las impurezas concentradas, todavía requiere tratamiento; además puede causar cavitación en los equipos [22]. El lodo se ha incinerado convencionalmente, pero tal disposición es vista por algunos lejos de respetar el medio ambiente. La eficiencia del proceso depende de la formación final del floculo y de su calidad de sedimentación [17].

1.3.1.1.2 Oxidación química

La oxidación química emplea como agentes oxidantes la mezcla de O_3 y H_2O_2 . El ozono y el H_2O_2 forman fuertes radicales hidroxilo a valores de pH altos. El ozono puede descomponerse rápidamente en radicales libres tales como OH^\cdot u O_2^\cdot y estos radicales libres reaccionan instantáneamente con los colorantes [23]:



Estos radicales, debido a su alto potencial de oxidación, pueden romper los dobles enlaces conjugados de cromóforos en los colorantes, así como otros grupos funcionales tales como los complejos de anillos aromáticos de la estructura del colorante. Aunque la ozonización ha demostrado ser muy eficaz para la decoloración, puede producir subproductos, que son más tóxicos y peligrosos que las moléculas de colorantes [23]. Además, el empleo del ozono, aumenta el costo de operación en un tren de tratamiento [17].

1.3.1.2 Coagulación-floculación

La coagulación-floculación es una parte esencial del tratamiento del agua potable, así como en el de aguas residuales. Se basa en la desestabilización química de partículas coloidales y la posterior formación de flóculos a partir de dichas partículas desestabilizadas [23]. El proceso se divide en tres pasos: una mezcla flash, la coagulación y la floculación. En primer lugar, se agregan coagulantes en mezclado rápido. A continuación, los coagulantes actúan para reducir o neutralizar la carga superficial de partículas finamente dispersadas. Después de esto, se usan floculantes y se mezclan suavemente para conglomerar las partículas finas y formar partículas más grandes, las cuales posteriormente se sedimentan [23]. La principal desventaja que presenta la

coagulación-floculación es la baja eficiencia en la decoloración y la generación de lodos tóxicos [22].

1.3.2 Métodos biológicos

Los métodos biológicos consisten en la degradación del colorante por vías metabólicas o adsorción por biomasa viva o muerta incluyendo bacterias, hongos, levaduras, algas y plantas.

1.3.2.1 Biodegradación por biomasa

Los hongos desarrollan enzimas, las cuales tienen la capacidad de degradar colorantes presentes en aguas residuales de la industria textil. Estas enzimas son la lignina peroxidasa (LiP) y la manganeso peroxidasa (MnP) [22]. En general, este método es barato, respetuosos con el medio ambiente y los productos resultantes de la mineralización son no tóxicos [21]. Sin embargo, la degradación de colorantes en aguas residuales por cultivos de hongos presenta algunas desventajas, tales como el largo tiempo requerido para la fase de crecimiento y la necesidad de ambientes restrictivos de nitrógeno y gran tamaño del biorreactor debido al largo tiempo de retención para la degradación completa [22].

1.3.2.2 Adsorción por biomasa

La adsorción de sustancias químicas por la masa microbiana se denomina biosorción [17], e implica el movimiento del colorante de la fase acuosa a la fase sólida, es decir, al bioadsorbente [22]. Las algas son biosorbentes que crecen rápido y fácil en un medio simple, tienen un área superficial relativamente alta y una alta afinidad a formar puentes de hidrógeno; las paredes de las células de las algas ofrecen una gran cantidad de grupos funcionales (amino, carboxilo, sulfatos, fosfatos e imidazoles, entre otros) asociados a la formación de enlaces con diversos contaminantes [24]. La

biosorción tiende a ocurrir razonablemente rápido: unos minutos en algas y en pocas horas en bacterias [25]; además presentan la ventaja de la posibilidad de recuperar los compuestos adsorbidos. Sin embargo, el empleo de biomasa en la adsorción presenta la desventaja que no poder recibir efluentes con una alta concentración inicial de colorante [17].

1.3.3 Métodos físicos

Los métodos físicos que más se han aplicado para la remoción de colorantes son los procesos de filtración de membrana (filtración y ósmosis inversa) y técnicas de adsorción [26].

1.3.3.1 Procesos de membrana

Este método tiene la capacidad de concentrar y remover el colorante de manera continua [17]. Tiene algunas características especiales que le dan ventaja por sobre otros métodos, por ejemplo, resistencia a la temperatura, al entorno químico adverso y al ataque microbiano [17]. Sin embargo, el residuo concentrado que queda después de la separación plantea problemas para su eliminación, un coste elevado y la posibilidad de obstrucción de la membrana [17].

1.3.3.2 Adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial en el que las moléculas de adsorbato o iones (líquidos o gases) se concentran en la superficie de un sólido (adsorbente) [23]. La mayor parte de los adsorbentes son materiales porosos y la adsorción tiene lugar principalmente sobre las paredes de los poros o en sitios específicos dentro de la partícula [27]. Además, con el uso de esta técnica, se pueden tratar diversidad de colorantes simultáneamente [23]. La adsorción es considerada superior a otras técnicas de tratamiento de aguas; es reconocida por su bajo costo (sólo requiere una inversión inicial), flexibilidad,

sencillez de diseño y facilidad de operación [26]; esto sin mencionar que no da lugar a la formación de productos secundarios nocivos [26].

El carbón activado es el adsorbente más antiguo conocido y generalmente se prepara a partir de tratamientos térmicos de diferentes precursores como carbón mineral, cáscaras de coco, madera, residuos lignocelulósicos, etc., seguidos de una activación física o química [10]. El carbón activado ha sido una elección popular como adsorbente para la remoción de colorantes en aguas residuales debido a su gran área superficial específica, baja densidad, estabilidad química, idoneidad para la producción a gran escala, variedad de formas estructurales y la capacidad de modificar su estructura en el proceso de activación [28]. Sin embargo, el carbón activado plantea varias desventajas, ya que su regeneración es costosa y poco eficaz [29].

Por otra parte, los armazones organometálicos (MOFs por sus siglas en inglés), también conocidos como polímeros de coordinación porosos (PCPs) son una clase de materiales porosos construidos a partir de nodos que contienen metales y enlazadores orgánicos. Debido a sus estructuras variables, alta porosidad y gran área superficial, los MOFs han sido considerados como un prometedor adsorbente tanto en fase acuosa como en fase gas [30]. Los MOFs llamaron la atención de Haque y colaboradores en el 2010 por la naturaleza de su porosidad, la cual puede cambiar de microporosa a mesoporosa al cambiar el ligante orgánico, por lo que realizaron el primer estudio de MOFs aplicados en la adsorción de un colorante [12]. A partir de entonces se han reportado un gran número de estudios mediante los cuales se han logrado adsorber colorantes en la matriz porosa de los MOFs [31]. Dichos autores han identificado las interacciones iónicas, puentes de hidrógeno e interacciones π - π como las responsables del proceso de adsorción de colorantes en los MOFs [7].

1.4 ARMAZONES ORGANOMETÁLICOS (MOFs)

Los MOFs son materiales híbridos de estructura orgánica-inorgánica y están formados por dos componentes principales: un ion metálico o un grupo de iones metálicos y una molécula orgánica (denominada enlazador), que está coordinada con el componente metálico [32]. Los metales que se pueden usar son divalentes (Cu, Zn, Mg, etc.), trivalentes (Al, Cr, Ga, Fe, In, etc.) o tetravalentes (V, Zr, Ti, etc.). Se ha introducido un número muy grande de estos enlazadores orgánicos con las familias de carboxilato, imidazolato, fosfonato y familias de pirazolato [33].

Al mismo tiempo, la longitud y el grado de funcionalización de los ligantes se han variado enormemente [40]. La **Figura 2** muestra el esquema de la síntesis de un MOF clásico (MOF-5) formado a partir de zinc como metal precursor y como ligante orgánico el ácido dicarboxílico (BDC por sus siglas en inglés).

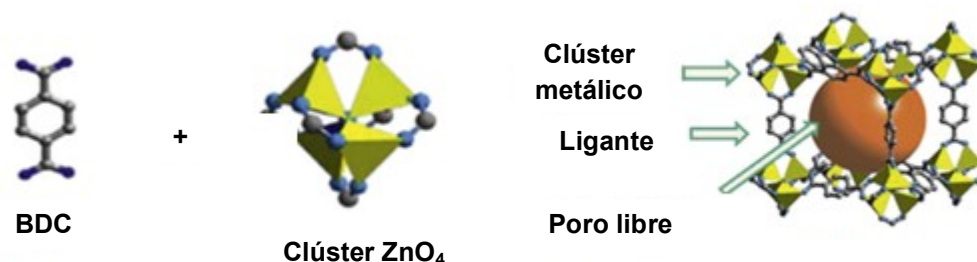


Figura 2. Esquematización de la síntesis del MOF-5.

A diferencia de otros materiales porosos como zeolitas, carbón activado e hidruros de complejos metálicos, entre otros, los MOFs son una rama de materiales que tienen muchas virtudes tales como estabilidad térmica, estructura ordenada discreta, densidades ultrabajas, gran área de superficie interna que se extiende más allá de $6000 \text{ m}^2/\text{g}$, facilidad de síntesis y amplio espectro de propiedades adecuadas para aplicaciones físicas y químicas [34].

Los MOFs son una nueva clase de materiales cristalinos y porosos que han recibido mucha atención en las últimas dos décadas [35]. Desde el primer uso del término MOF en 1995, nuevos MOFs con diferentes tamaños, formas y topología han sido reportados; se pueden diseñar, por ejemplo, para tener diferentes áreas de superficiales, porosidad y topología [35]. En los últimos años, las investigaciones en el campo de la química de los materiales ha centrado más atención en la construcción de estructuras poliméricas formadas por las reacciones de sales metálicas con ligandos orgánicos (**Figura 3**), debido a sus deslumbrantes estructuras y propiedades interesantes para sus diferentes aplicaciones [36].

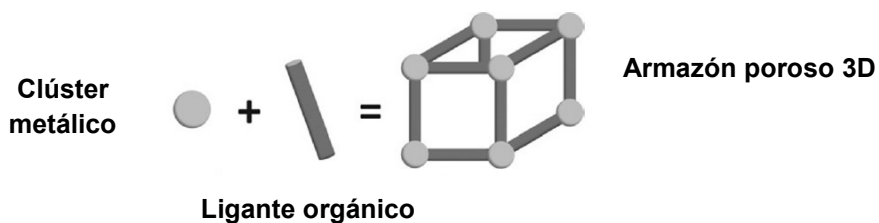


Figura 3. Representación esquemática de la construcción de un MOF.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

El tratamiento de aguas residuales contaminadas con colorantes es un problema ambiental grave. Existen muchos métodos para tratar las aguas residuales que contienen colorantes, como la adsorción, los procesos de oxidación, la coagulación-floculación y la biodegradación [37]. De todos estos métodos, la adsorción es reconocida por su alta eficiencia, bajo costo y simplicidad de operación [38]. Los adsorbentes convencionales más comúnmente utilizados son la turba, el carbón activado, las zeolitas y los geles de sílice [39].

Además de estos adsorbentes, en 2010 Haque y colaboradores utilizaron el armazón organometálico MOF-235 para el estudio de la adsorción de azul de metileno y naranja de metilo, obteniendo capacidades de adsorción de 187 y 477 mg/g, respectivamente [40]. A partir de este estudio de Haque y colaboradores, numerosos estudios de la adsorción de MOFs en colorantes han sido reportados. La **Tabla 3** muestra un resumen general sobre MOFs utilizados para adsorber colorantes, la quinta columna indica la máxima capacidad de adsorción (q_{max}) reportada.

Tabla 3. Resumen de MOFs utilizados en adsorción de colorantes.

MOF	Área superficial (m ² /g)	Colorante	Temperatura (°C)	q _{max} (mg/g)	Referencia
MIL-53 (Fe)	23	Rojo de metileno	25	183.5	[38]
MIL-101 (Fe)	3200-3400	Naranja ácido	25	153.4	[41]
MIL-100 (Fe)	2800	Rojo congo	30	597.85	[42]
MIL-101-Cr	3873	Naranja de metilo	25	194	[43]
ZIF-67	1717	Verde malaquita	40	3020	[44]

En el presente trabajo de tesis se plantea la síntesis de un nuevo MOF de zinc para su aplicación en la adsorción del colorante azul de metileno y rodamina B, donde se empleará como ligante una base de Schiff no reportada. Las bases de Schiff han despertado un gran interés entre los investigadores desde que Hugo Schiff sintetizó la primera en 1864 [45]. Contienen el grupo azometino (-R-C=N-) y se preparan por condensación entre aminas y compuestos activos de carbonilo [45]. Las bases de Schiff son conocidas como una familia de ligantes por su fuerte capacidad de coordinación: casi todas las bases de Schiff pueden formar complejos de metales de transición 1:1 [45]. La **Figura 4** muestra un ejemplo de un compuesto base de Schiff, en el lado derecho, se observa el grupo azometino (-R-C=N-). Cabe señalar que ya fue reportado el primer MOF sintetizado a partir de un ligante base de Schiff por Bagherzade y colaboradores en el 2017, obteniendo las siguientes propiedades superficiales: volumen total de poro de 0.55 cm³/g, diámetro medio de poro de 29.34 nm, área superficial de 75 m²/g [46].

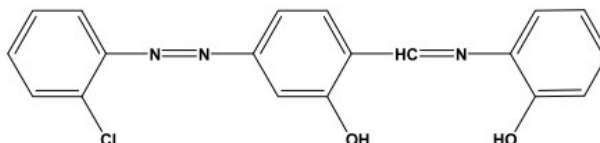


Figura 4. Ejemplo de una molécula base de Schiff.

Por otra parte, una de las principales desventajas de los procesos de adsorción es la contaminación secundaria generada por la disposición del adsorbente gastado [47]. Esto debido a una vez que el material adsorbente se satura, este debe ser reemplazado con adsorbente fresco o debe ser regenerado. Las operaciones para regenerar adsorbente se dividen en oscilación térmica, donde el lecho se regenera calentando el lecho con serpentines de vapor; oscilación de presión, el cuál involucra desorber el lecho disminuyendo la presión (se aplica vacío): y ciclos de desplazamiento y purga, se basa en hacer pasar un líquido que logre desplazar adsorbato que se encuentra en los poros del adsorbente [48]. Se ha estimado que el costo de la

regeneración de un carbón activado comercial es aproximadamente el 75% de los costos de mantenimiento y operación [49]. Es por esto que un material adsorbente, además de combinar una elevada capacidad de adsorción y selectividad hacia la molécula a eliminar, debe tener una fácil regeneración o posibilidad de revalorización. Entre los diferentes materiales adsorbentes aquellos que mejor se ajustan a los requerimientos anteriormente citados están los MOFs [47], ya que presentan capacidades de adsorción altas y pueden ser revalorizados al ser usados como plantilla suave (con el adsorbato como fuente carbonosa adicional) para la producción de carbón.

Muy recientemente, los MOFs han sido reportados como plantillas novedosas para la síntesis de carbones mesoporosos [50], y los materiales obtenidos mostraron áreas superficiales excepcionalmente altas y diámetro de poro controlado [51]. Cuando se utilizan los MOF como plantilla para la síntesis de carbones mesoporosos, los componentes orgánicos que forman el armazón pueden servir como fuente de carbono [52], sin embargo, varios investigadores han impregnado el MOF con material orgánico como precursor de carbono adicional para incrementar el rendimiento en la producción del carbón y área superficial [53]. Por ejemplo, Xu y colaboradores desarrollaron materiales porosos de carbono a partir de MOF-5 con adición de alcohol furfurílico como fuente de carbono complementaria [53].

Los productos de carbono derivados de MOFs han demostrado ser materiales prometedores para el almacenamiento de energía, como supercapacitores, adsorbentes, sensores y catalizadores [3]. Los compuestos de carbono derivados de MOFs se pueden sintetizar en un solo paso incorporando la estructura porosa de la plantilla [54]. La **Tabla 4** muestra un resumen de MOFs utilizados como plantillas sin añadir fuente de carbono complementaria y la **Tabla 5** añadiendo fuente de carbono complementaria para la síntesis de carbones mesoporosos.

Tabla 4. Resumen de MOFs utilizados como plantilla para sintetizar carbón sin adicionar fuente de carbono complementaria.

Plantilla	Temperatura (°C)	Rampa de calentamiento (°C/min)	Propiedades texturales del carbón	Referencia
MOF-5	500	5	S_{BET} (m ² /g)= 322.34 V_{meso}/V_{Total} (%)= 81.25 $D_{promedio}$ (nm)=4.47	[55]
MOF-5	850	5	S_{BET} (m ² /g)= 607.67 V_{meso}/V_{Total} (%)= 77.77 $D_{promedio}$ (nm)= 4.71	[55]
MIL-125 (Ti)	400	5	S_{BET} (m ² /g)= 124 $D_{promedio}$ (nm)=4	[56]
DUT-5 (Al)	700	5	S_{BET} (m ² /g)= 415.2 $D_{promedio}$ (nm)=3.97	[57]
HKUST-1	800	5	S_{BET} (m ² /g)= 204.5 $D_{promedio}$ (nm)=32.18	[58]

Tabla 5. Resumen de MOFs utilizados como plantilla para sintetizar carbón adicionando una fuente de carbono complementaria.

Plantilla	Fuente de carbono adicional	Temperatura (°C)	Rampa de calentamiento (°C/min)	Propiedades del carbón	Referencia
MOF-5	Alcohol furfurílico	530	No reportado	S_{BET} (m ² /g)= 3040 V_{meso}/V_{Total} (%)= 76.70 $D_{promedio}$ (nm)=3.7	[57]
MOF-5	Alcohol furfurílico	1000	No reportado	S_{BET} (m ² /g)= 2524 V_{meso}/V_{Total} (%)= 84.02 $D_{promedio}$ (nm)= 3.9	[57]
MIL-100 (Fe)	Alcohol furfurílico	700	No reportado	S_{BET} (m ² /g)= 376 V_{meso}/V_{Total} (%)= 89.3 $D_{promedio}$ (nm)=4	[2]
ZIF-8	Ácido tánico	900	3	S_{BET} (m ² /g)= 642.7 $D_{promedio}$ (nm)=10.33	[59]

En general, los carbones derivados de MOF exhiben una gran área superficial y estructura principalmente mesoporosa. Los factores estudiados en la literatura han sido el tipo de plantilla, la fuente de carbono añadida y la temperatura de carbonización. Además, se debe considerar que debido a las altas temperaturas alcanzadas durante el proceso de carbonización, es preferible utilizar MOFs basados en zinc, ya que el carbón a obtener no tendrá residuos del metal debido a la relativamente baja temperatura de evaporación

del Zn (907 °C) [60]. También es importante señalar que cuando se le añade una fuente de carbono complementaria a un mismo MOF, el área superficial del carbón aumenta, sin descuidar el carácter mesoporoso del carbón resultante. Por lo tanto, el presente trabajo de tesis pretende evaluar la potencial revalorización de un nuevo MOF de zinc como plantilla suave para la producción de carbón mesoporoso, con un colorante adsorbido en el MOF como fuente de carbono adicional.

CAPITULO 3

ANÁLISIS CRÍTICO, HIPÓTESIS, OBJETIVOS Y APORTACIÓN CIENTÍFICA

3.1 ANÁLISIS CRÍTICO

Como se mencionó anteriormente, las restricciones de descarga de efluentes de aguas residuales está siendo cada vez más regulada. En México, la NOM-014-ECOL-1993, establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria textil [61]. La **Tabla 6** muestra los límites máximos instantáneos permisibles establecidos en dicha norma.

Tabla 6. Límites máximos permisibles en la descarga de aguas residuales de la industria textil.

Parámetro	Límite
pH	6 – 9
Demanda bioquímica de oxígeno (mg/L)	100 – 120
Demanda química de oxígeno (mg/L)	200 – 240
Sólidos sedimentables (mg/L)	1.0 – 1.2
Grasas y aceites	20 – 30
Sólidos suspendidos totales (mg/L)	100 – 120
Cromo total (mg/L)	1.0 – 1.2
Sulfuros (mg/L)	0.2 – 0.4
Fenoles (mg/L)	0.1 – 0.2

De igual manera, la presencia de colorantes en sistemas acuáticos, incluso a concentraciones muy bajas, imparte color a los sistemas acuáticos, lo que aumenta la demanda química de oxígeno, sólidos suspendidos e

impedimento de la penetración de la luz en el agua, causando perturbaciones en el ecosistema. Existe una amplia variedad de materiales adecuados para la adsorción de colorantes, entre los que sobresalen el carbón activado, los residuos agroindustriales y algas. Sin embargo, la capacidad y eficiencia de adsorción de estos adsorbentes es limitada. Por lo tanto, para mejorar la eficiencia del proceso de adsorción, aun es necesario diseñar, sintetizar y caracterizar nuevos materiales adsorbentes de alta capacidad para la adsorción de colorantes.

Como se muestra en la **Tabla 3**, los MOFs son materiales prometedores en esta aplicación. Una de las principales ventajas que presentan los MOFs en comparación con otros materiales de adsorción tradicionales es la posibilidad de modulación de sus propiedades físicas y químicas durante la etapa de síntesis por cambios en la combinación entre el ion metálico y ligantes orgánicos utilizados como soporte. En cuanto al empleo de una base de Schiff como ligante orgánico, está la versatilidad de moléculas orgánicas que se pueden sintetizar haciendo reaccionar aminas con aldehídos o cetonas, pudiendo elegir los grupos funcionales deseados [62]; además de que éstos compuestos tienden a formar complejos con casi todos los iones metálicos [63].

En los antecedentes se mencionó que una de las desventajas que conlleva la adsorción, es la contaminación secundaria generada por la disposición del adsorbente gastado, ya que cuando este se satura debe ser reemplazado con adsorbente fresco o ser regenerado, ya sea mediante ciclos de presión, de oscilación térmica o de desplazamiento y purga. Para sobrellevar esta desventaja, se propone la pirólisis del material sólido resultante del proceso de adsorción entre el nuevo **Zn-MOF** (adsorbente) y el **AM** o **RB** (adsorbato), para emplearlo en la síntesis de un carbón mesoporoso, lo cual permitirá aprovechar tanto el adsorbente (plantilla) como el adsorbato (fuente de carbono adicional).

Considerando lo anterior, el presente trabajo propone la síntesis y caracterización de un nuevo MOF de zinc con ligante base de Schiff. Además, se propone su potencial aplicación como plantilla suave en la producción de carbón mediante la evaluación de su capacidad de adsorción y rendimiento en la pirólisis. Una capacidad de adsorción alta está relacionada con el llenado de los poros con la fuente de carbono complementaria, lo que potencialmente aumentaría el área superficial del carbón a obtener y el rendimiento en la producción del carbón. Además, un rendimiento alto del producto favorece la factibilidad económica del proceso, que de por sí ya es sustentable al aprovechar tanto el **Zn-MOF** gastado como el adsorbato presente en la superficie y poros del adsorbente.

3.2 HIPÓTESIS

El nuevo armazón organometálico de zinc, sintetizado a partir de un ligante base de Schiff, es capaz de adsorber los colorantes rodamina B y azul de metileno en solución acuosa y presenta rendimientos de producción de carbón altos, lo cual es un indicador de su potencial aplicación en la producción de carbón por el método de plantilla suave.

3.3 OBJETIVOS

3.3.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar un nuevo armazón organometálico de zinc a partir de una nueva base de Schiff con características propias de una plantilla suave (capacidad de adsorción de compuestos orgánicos y alto rendimiento en pirólisis).

3.3.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar el precursor 5-formil-8-hidroxiquinolina (**FHQ**) a partir de una reacción de Reimer-Tiemann entre la 8-hidroxiquinolina (**HQ**), cloroformo (CHCl_3) e hidróxido de sodio (NaOH).
2. Sintetizar el ligante base de Schiff mediante una reacción de condensación entre el precursor **FHQ** y el ácido 4-amino benzoico (**AAB**), empleando ácido acético como catalizador (**AcOH**) y CH_3OH como medio por 48 horas.
3. Realizar la síntesis del MOF mediante una reacción solvotermal entre el ligante base de Schiff y una sal de nitrato de zinc hexahidratado, empleando CH_3OH como medio y trietilamina (TEA) como entreligante.
4. Caracterizar estructural y superficialmente el nuevo MOF de zinc (**Zn-MOF**).
5. Estudiar el efecto de la concentración inicial de la rodamina B (**RB**) y azul de metileno (**AM**) en la capacidad de adsorción del MOF sintetizado.
6. Producir carbón a partir de la pirólisis del **Zn-MOF**, y analizar el rendimiento en la producción de la síntesis del carbón.

3.4 APORTACIÓN CIENTÍFICA

1. Desarrollar una metodología para la síntesis de un nuevo MOF de zinc a partir de un ligante base de Schiff no reportado.
2. Generar conocimiento científico sobre el desempeño de un nuevo MOF de zinc mediante la estimación de la capacidad de adsorción máxima del material obtenido y su reutilización como plantilla suave en la producción de carbón.

CAPITULO 4

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

4.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

A finales de la década de 1940, Félix Bloch, en la Universidad de Stanford, y Edward Purcell, en Universidad de Harvard, con trabajos independientes, demostraron que los núcleos absorben radiación electromagnética en un campo magnético intenso como resultado del desdoblamiento de los niveles de energía inducidos por el campo magnético. En los siguientes años que siguieron al descubrimiento de la resonancia magnética nuclear, los químicos se dieron cuenta de que el entorno molecular influía en la absorción de la radiación de radiofrecuencia por parte de un núcleo en un campo magnético, y que este efecto se podía correlacionar con la estructura molecular [64].

La resonancia magnética nuclear (RMN) es una de las herramientas con mayor utilidad para el estudio de las estructuras moleculares. Para explicar las propiedades de ciertos núcleos, es necesario suponer que giran alrededor de un eje y por consiguiente tienen la propiedad de espín, con dos estados de espín permitidos: $+1/2$ y $-1/2$; esta propiedad les permite estudiarse por RMN. Ejemplos de tales núcleos son ^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{31}P ; ya que este tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir poseen espín al igual que los electrones [65]. En el presente proyecto de tesis, se aplicará esta técnica para la elucidación de enlaces presentes en el precursor 5-formil-8-hidroxiquinolina (**FHQ**) y el nuevo ligante base de Schiff.

En ausencia de campo magnético los espines nucleares se orientan al azar, sin embargo, cuando una muestra se coloca en un campo magnético los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo en un estado de mínima energía (estado de espín α), mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético en un estado de mayor energía (estado de espín β). La diferencia de energía entre los estados de espín α y β depende de la fuerza del campo magnético aplicado: cuanto mayor sea el campo magnético mayor diferencia energética habrá entre los dos estados de espín. Si una muestra que contiene un compuesto orgánico es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación en la región de las radiofrecuencias (3 Hz — 300GHz), los núcleos en el estado de espín α son promovidos al estado de espín β ; cuando estos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía (ΔE) entre los estados α y β . El espectrómetro de RMN detecta las señales producidas y las registra como una gráfica de frecuencias frente a intensidad [66].

4.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

La absorción y reflexión en el infrarrojo (IR) medio, es la principal herramienta para determinar la estructura de especies orgánicas y bioquímicas [64]. El espectro de absorción IR proporciona una "huella dactilar" de una molécula con enlaces covalentes, lo que se puede usar para identificar dicha molécula. La identificación cualitativa de compuestos orgánicos e inorgánicos es un uso principal de la espectroscopia IR [67].

La región de IR del espectro incluye radiaciones con números de onda comprendidos entre 12,800 y 10 cm^{-1} . Para aplicaciones analíticas se emplean radiaciones pertenecientes al infrarrojo medio con números de onda entre 4000 a 200 cm^{-1} . El principio de funcionamiento de la espectroscopia infrarroja se

basa en la excitación, vibración y rotación de los enlaces entre átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja. Cada especie, según las características de sus enlaces, absorberá radiación de una o varias longitudes de onda específicas, con lo cual podría ser identificada. La energía asociada con la radiación electromagnética en la región infrarroja, aproximadamente entre 4000 y 400 cm^{-1} es suficiente para provocar la excitación de los enlaces químicos de los compuestos orgánicos [63].

La espectroscopia de transformada de Fourier difiere de la espectroscopia ordinaria en que todos los elementos de resolución de un espectro se miden de manera simultánea, lo cual reduce enormemente el tiempo requerido para obtener un espectro en cualquier relación señal-ruido. Un espectro completo de 1500 elementos de resolución se puede registrar en un tiempo aproximado al que se requiere para observar solo un elemento mediante la espectroscopia ordinaria [63]. Esta técnica se empleará para elucidar grupos funcionales del ligante base de Schiff y el nuevo MOF de zinc (**Zn-MOF**).

4.3 ESPECTROSCOPIA DE RAMAN

En 1928, el físico hindú C. V. Raman descubrió que la longitud de onda visible de una pequeña fracción de la radiación dispersada por ciertas moléculas difiere de la del haz incidente y, además, que los desplazamientos de la longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas causantes de la dispersión. Raman fue galardonado con el Premio Nobel de Física en 1931 por su descubrimiento y por el estudio sistemático de este fenómeno [64].

El efecto Raman se basa en que la longitud de onda de una fracción pequeña de la radiación dispersada por ciertas moléculas, difiere de la del haz incidente y, además, que los desplazamientos de longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas responsables de la dispersión

[68].Existen señales que no son evidentes en la técnica FTIR, por ejemplo las vibraciones metal-oxígeno y metal-nitrógeno, ubicadas en la sección de huella dactilar ($<1400\text{ cm}^{-1}$); la caracterización Raman permitirá distinguir los enlaces de coordinación Zn-N y Zn-O en el **Zn-MOF**.

Cuando una muestra se irradia con fotones, se excita y puede relajarse de dos maneras: volviendo al estado energético en el que se encontraba o acabando en un estado energético diferente. En la mayoría de las ocasiones vuelve al estado inicial de partida liberando una energía igual a la absorbida, la cual constituye la dispersión elástica o de Rayleigh. Pero se dan ocasiones en las que la molécula no regresa a su estado inicial, dando lugar así a la dispersión inelástica que caracteriza al fenómeno Raman. Usualmente, la molécula acaba en un nivel energético de más energía y esta dispersión Raman se denomina Stokes; cuando la molécula acaba en un nivel de menor energía la dispersión Raman se denomina anti-Stokes [64]. Las transiciones tipo Stokes son más probables que las anti-Stokes a temperaturas moderadas, motivo por el cual los estudios Raman suelen realizarse en la zona Stokes. La separación que presentan la banda Stokes y anti Stokes con respecto a la dispersión Rayleigh es idéntica ya que se corresponde al cambio entre dos niveles energéticos en un sentido o en el contrario [64].

Un espectro Raman consiste en una señal de intensidad de luz dispersada en función de un desplazamiento Raman. El desplazamiento Raman es una medida del cambio energético de los fotones dispersados con respecto a los fotones incidentes. Cada intensidad del espectro Raman corresponde a un modo vibracional específico, por lo que es posible identificar la estructura cristalina de los diferentes materiales presentes en la muestra y posibles distorsiones del material analizando la intensidad y la posición de cada pico.

4.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVOS (XRD)

Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda corta que se produce cuando se desaceleran los electrones de alta energía o por transiciones de electrones que están en los orbitales internos de los átomos. Los valores de las longitudes de onda de los rayos X están entre aproximadamente 10^{-5} Å a 100 Å; pero la espectroscopia de rayos X ordinaria se limita a la región de casi 0.1 Å a 25 Å ($1\text{Å} = 10^{-10}$ m). Al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética, cuando la radiación X atraviesa una muestra de materia, el vector eléctrico de la radiación interactúa con los electrones de los átomos de la materia para producir difusión. Cuando los rayos X son difundidos por el entorno ordenado de un cristal, hay interferencias tanto constructivas como destructivas entre los rayos dispersados porque las distancias entre los centros de difusión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación [64].

Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es difundida por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es difundida, y la que queda pasa a la tercera capa, y así sucesivamente. El efecto acumulativo de esta difusión producida por los centros con separaciones regulares del cristal es la difracción del haz es a lo que se conoce como difracción de rayos X (XRD), de la misma forma que la radiación visible se difracta en una red de reflexión [64].

La estructura de un material cristalino se puede analizar usando XRD. Cuando un material se prepara en forma de polvo fino, siempre hay al menos algunas partículas de dicho polvo (cristales diminutos o agregados de cristales diminutos), con planos los cuales están orientados con un ángulo θ adecuado donde inciden los rayos X. En consecuencia, se produce un haz difractado que

forma un ángulo 2θ con el rayo incidente. En un difractómetro, un detector móvil de rayos X registra los ángulos 2θ con los cuales se difracta el haz y se obtiene una patrón característico para cada material de esa difracción [69]. Una propiedad de los MOFs, es ser materiales cristalinos, y este difractograma ayudará a comprender la cristalinidad de este material.

4.5 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Las técnicas del análisis térmico son aquellas en las cuales una propiedad física de una sustancia o sus productos de reacción se miden en función de la temperatura. Por lo regular, la muestra se somete a un programa de temperatura controlada (rampa de calentamiento) durante el análisis. En un TGA, se registra continuamente la masa de una muestra colocada en una atmosfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo en que aumenta su temperatura (por lo general, en forma lineal con respecto al tiempo). La representación gráfica de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica [64].

Si se desea en el tratamiento térmico descomponer especies, se utiliza una atmósfera con gas inerte (argón o nitrógeno), o si lo que se busca es llevar a cabo reacciones químicas, se emplean gases reactivos (oxígeno o aire). Las variaciones de masa de la muestra son resultado de la ruptura y/o formación de enlaces químicos a temperaturas elevadas que producen el desprendimiento de materiales volátiles o formación de productos en la reacción [67]. En este caso, se aplicará una atmósfera inerte, ya que el termograma se utilizó para comprobar la estabilidad térmica del ligante y el **Zn-MOF**. El termograma fué acompañado de un análisis térmico diferencial (DTG), el cual expresa el diferencial de pérdida masa de las especies entre los minutos transcurridos (%/min).

4.6 PROPIEDADES TEXTURALES

La fisisorción de nitrógeno es una técnica de gran importancia para la caracterización de materiales porosos y no porosos que permite obtener características texturales (área superficial, distribución de tamaño de poros, porosidad, volumen de poro, etc.) basados en la interacción que tiene lugar entre un gas (adsorbato) y el sólido que se quiere caracterizar (adsorbente).

La porosidad no puede ser calculada a partir de la información del tamaño de partícula de una muestra, pero puede ser bien determinada a nivel atómico mediante la adsorción de un gas no reactivo o inerte sobre la superficie de un material. La cantidad de gas adsorbido "X" es función no solo de la cantidad de gas expuesta a la superficie sino también de: (a) la temperatura, (b) presión del gas y (c) la fuerza de la interacción entre el gas y el sólido. Debido a que la mayoría de los gases y sólidos interactúan débilmente, la superficie debe ser enfriada sustancialmente para lograr un aceptable grado de adsorción, el suficiente para cubrir toda la superficie del sólido. Conforme se incrementa la presión, más y más gas es adsorbido en la superficie, sin embargo la adsorción del gas no termina cuando se ha cubierto la superficie (de manera no lineal), el exceso de gas comienza a formar multicapas [40].

El gas más comúnmente utilizado es el nitrógeno debido principalmente a que se puede disponer de este con un alto grado de pureza, es un buen refrigerante (se puede conseguir fácilmente de nitrógeno líquido) y su interacción con las superficies sólidas es relativamente fuerte [40]. Dentro del adsorbente, los poros pueden ser clasificados de acuerdo a su diámetro (d) como microporos ($d < 2$ nm), mesoporos ($2 < d < 50$ nm) y macroporos ($d > 50$ nm). La estructura porosa de los adsorbentes varía considerablemente dependiendo

del precursor que se utilizó para elaborarlo, así como del proceso de preparación.

Las propiedades superficiales del **Zn-MOF** se determinaron por medio de fisisorción de nitrógeno líquido y usando varios métodos para interpretar los datos de fisisorción. Para determinar el área superficial se empleó el método Brunauer, Emmett y Teller (BET) [70], y para la distribución de tamaño de poro se empleó el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH) [71].

4.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

En la caracterización por SEM, se enfoca un haz de electrones muy fino sobre la superficie de la muestra sólida. Con instrumentos análogos, el haz de electrones se pasa por la muestra en un barrido de trama mediante bobinas de barrido. El patrón de barrido de trama resultante es similar al que se usa en el tubo de rayos catódicos (CRT) de un televisor en el cual el haz de electrones 1) barre la superficie en línea recta en la dirección x, 2) vuelve a la posición inicial y 3) se desplaza hacia abajo en la dirección y un incremento estándar. El proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida [63]. Se empleará el SEM para estudiar la morfología de las partículas del **Zn-MOF**.

En un microscopio electrónico de barrido se recorre mediante un rastreo programado la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se produce en la superficie diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados (colisiones elásticas), secundarios (colisiones inelásticas) y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. En general a través de esta técnica se logra gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra; también produce imágenes

de alta resolución. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de los SEMs sólo requieren que estas sean conductoras. En el microscopio electrónico de barrido la muestra generalmente es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra [64].

4.8 ESPECTROSCOPIA POR ABSORCIÓN MOLECULAR UV-VIS

La espectroscopia por absorción molecular en las región ultravioleta-visible (190 a 800 nm) del espectro se usa ampliamente en la determinación cuantitativa de una gran cantidad de especies inorgánicas, orgánicas y biológicas [63]. En este caso, se empleó para determinar concentraciones del colorante al equilibrio, después de las 16 horas de dejarse en el proceso de adsorción (haciendo diluciones cuando estas sean necesarias).

La espectroscopia por absorción molecular se basa en la medición de la transmitancia (T) o de la absorbancia (ABS) de soluciones que están en celdas transparentes que tienen una longitud de trayectoria de b cm. Normalmente, la concentración de un analito absorbente se relaciona en forma lineal con la absorbancia. Durante este proceso, ocurre una atenuación de la luz incidente. Además, la atenuación del haz puede ocurrir como consecuencia de la dispersión causada por moléculas grandes y, a veces, porque lo absorben las paredes del recipiente. Para compensar todos estos efectos, la potencia del haz transmitido por la solución del analito se compara con la potencia del haz transmitido por una celda idéntica que contiene solo solvente. Entonces, la transmitancia y absorbancia experimentales que se aproximan de manera notable a la transmitancia y absorbancia verdaderas se obtienen mediante una regresión lineal de la respuesta en el eje de las “ y ” y la concentración en el eje de las “ x ” [64].

CAPITULO 5

METODOLOGÍA

5.1 REACTIVOS

Los reactivos y disolventes que se utilizaron para la síntesis del precursor 5-formil-8-hidroxiquinolina, el ligante base de Schiff y el nuevo MOF de zinc; además los colorantes azul de metileno y rodamina B, se adquirieron en Sigma-Aldrich[®]. Los solventes se utilizaron sin purificación adicional, salvo en las etapas de síntesis que así lo requirieran. En cuanto al nitrógeno empleado en la pirólisis del nuevo MOF de zinc para la síntesis del carbón, fue adquirido en tanques por Grupo INFRA[®].

5.2 SÍNTESIS DEL PRECURSOR FHQ

Para la síntesis del precursor FHQ se tomó como base el procedimiento reportado en la literatura por Huang, Zhong & Zhou en el 2008 [72], el cual se fundamenta en la reacción de *Reimer-Tiemann*. Esta reacción tiene como objetivo la introducción de un grupo aldehído en un anillo fenólico en un medio alcalino [73]. Se hizo reaccionar la HQ disuelta en metanol anhidro en presencia de hidróxido de sodio. Posteriormente se le adiciono cloroformo, con un tiempo de reacción de 24 horas a 60°C, como se muestra en la **Figura 5**.

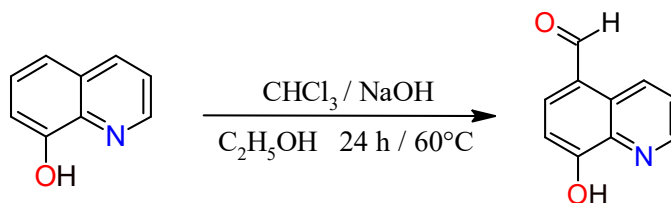


Figura 5. Esquema de la síntesis Reimer-Tiemann para el precursor **FHQ**.

En un matraz de dos bocas de fondo plano de 250 mL provisto de un agitador magnético, se sometió a reflujo 5.0 g (34.44 mmol) de HQ en 40 mL de etanol anhidro (C_2H_5OH), una solución acuosa de hidróxido de sodio (NaOH) y bromuro de tetrabutilamonio (BTBA), por una hora. Posteriormente con la ayuda de un embudo de adición se agregó 7.0 mL de cloroformo ($CHCl_3$) gota a gota y nuevamente se dejó a reflujo por 24 h. Después se procedió a la evaporación de los solventes C_2H_5OH y $CHCl_3$ en un evaporador rotatorio. El residuo resultante se disolvió en 250 mL de agua destilada y la solución se hizo ligeramente ácida (pH=5) con una solución de ácido clorhídrico (HCl), el precipitado obtenido se filtró, se dejó a sequedad a 40°C por 6 horas y se extrajo mediante una extracción sólido-líquido, empleando hexano (Hx) como solvente, por 24 h a 65 °C.

El producto crudo de la reacción se purificó por cromatografía en columna utilizando como fase estacionaria gel de sílice de un tamaño de partícula en un rango de 63-200 μm y como fase móvil una mezcla de polaridad creciente de $CHCl_3$ y CH_3OH . La separación del producto se monitoreó por cromatografía de capa fina (ccf).

5.3 SÍNTESIS DEL LIGANTE

La base de Schiff asimétrica (**Figura 6**) se preparó mediante una reacción de condensación sometida a reflujo en un matraz de bola de 100 mL provisto de un agitador magnético, en cantidades equimolares del AAB y su correspondiente carbonilo, la **FHQ**; 0.1 g (0.57 mmol) de **FHQ** y 0.08 g (0.58 mmol) de AAB, disueltos en 30 mL de CH_3OH y 2 mL ácido acético (AcOH) como catalizador, por un tiempo de 48 h. Posteriormente se filtra y se le hacen lavados con hexano, para finalmente dejar a sequedad a una temperatura de 40°C.

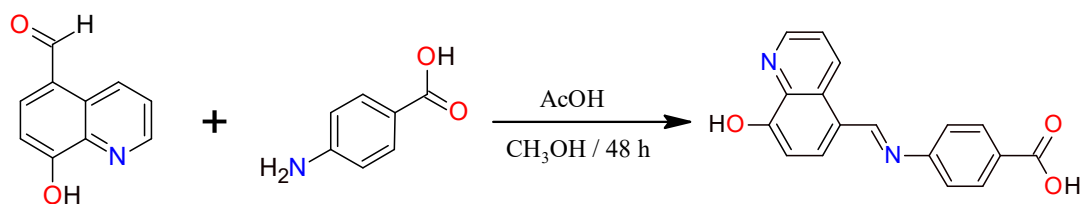


Figura 6. Esquema de la reacción de condensación para la síntesis del ligante.

5.4 SÍNTESIS DEL NUEVO MOF DE ZINC

La síntesis del **MOF** fue llevada a cabo vía solvotermal (**Figura 7**). Se pesaron cantidades equimolares de ligante base de Schiff y la fuente de metal, nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). En un matraz bola de 100 mL provisto de un agitador magnético se adicionó 0.100 g (0.34 mmol) de ligante base de Schiff disueltos en CH_3OH como medio y trietilamina (TEA) como entreligante y se dejó a reflujo por 20 minutos. Posteriormente se agregó gota a gota una solución de 0.102 g (0.34 mmol) de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disueltos en metanol, finalmente se dejó a reflujo por 6 horas, se filtró y se dejó a sequedad a 40°C .

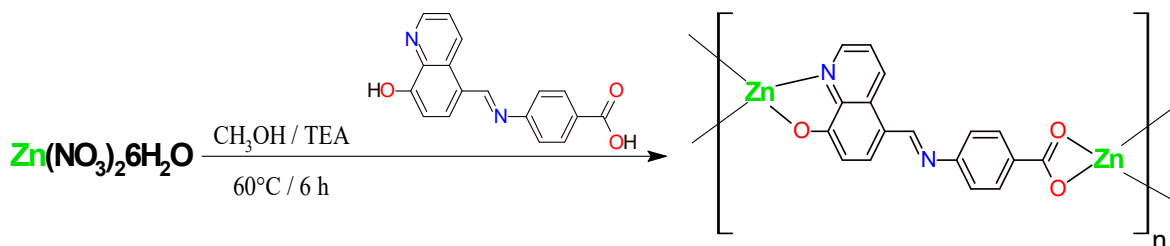


Figura 7. Esquema de reacción solvotermal para la síntesis del **MOF**.

5.5 PRUEBAS DE ADSORCIÓN DE RB Y AM EN EL MOF

Se realizó primero una curva de calibración de los colorantes, en un espectrofotómetro UV-Vis HACH Dr-600; a 554 nm para la **RB** y a 664 nm para el **AM**. La curva de calibración fue realizada en un rango de concentraciones de 0 a 10 mg/L para ambos colorantes. Se realizó este procedimiento previo para determinar la concentración al equilibrio (C_e) de las pruebas de adsorción para las diferentes concentraciones iniciales.

Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo en tubos Corning®, que se colocaron en una incubadora INO-650M a 30 °C y 150 rpm durante un tiempo de 16 horas. Cada tubo contenía 4.0 mg de adsorbente (**Zn-MOF**) y 10 mL de volumen de muestra a diferente concentración inicial (C_0) de **RB** y **AM**, la cual fue aumentada de 10 a 40 mg/L para la **RB**; y de 10 a 200 mg/L para el **AM**. El pH inicial de la solución no se ajustó durante las pruebas de adsorción. La concentración final de los colorantes se determinó mediante espectrofotometría, realizando diluciones cuando fuera necesario. La capacidad de adsorción de **Zn-MOF** en el equilibrio se cuantificó usando la ecuación (1):

$$q_e = \frac{V}{m}(C_0 - C_e) \quad (1)$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción (mg/g); V es el volumen de solución (L); C_0 y C_e son la concentración inicial y en el equilibrio (mg/L), respectivamente; y m la masa (g) del **Zn-MOF** añadido (se escogió un volumen de mezcla de 10 mL y una masa de 4 mg para mantener una relación $V/m= 2.5$).

Para describir la adsorción de la **RB** y el **AM** en **Zn-MOF** se probaron los modelos de Langmuir y Freundlich. El modelo de isoterma de Langmuir se basa en la suposición de que el proceso de adsorción tiene lugar en sitios

homogéneos específicos dentro de la superficie adsorbente y una vez que una molécula de adsorbato ocupa un sitio, no puede producirse adsorción adicional en ese sitio, lo que concluye que el proceso de adsorción es en una monocapa. La ecuación (2) representa a este modelo donde q_{\max} (mg/g) es la capacidad máxima de adsorción, y b es una constante relacionada con la energía libre de la adsorción (L/mg).

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (2)$$

El modelo de Freundlich es una ecuación empírica que propone una adsorción con una distribución energética heterogénea de los sitios activos donde puede ocurrir la adsorción y sugiere que existen interacciones entre especies adsorbidas. La ecuación (3) representa el modelo de Freundlich, donde $K_F(\text{mg/g}(\text{L/mg})^{1/n})$ y n son las constantes de Freundlich.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

Se probó un método de análisis de ajuste de curvas no lineales de bibliografía llamado coeficiente de correlación (R^2) [74] para obtener los parámetros de los modelos de isothermas de Langmuir y Freundlich. El coeficiente de correlación representa el porcentaje de variabilidad en la variable dependiente (la varianza sobre la media), y se emplea para analizar el grado de ajuste de la isoterma y los modelos cinéticos con los datos experimentales, su valor puede variar de 0 a 1 [74]. Los valores del coeficiente de R^2 se encontraron usando la ecuación (4):

$$R^2 = \frac{\sum(q_{e,\text{cal}} - \bar{q}_{e,\text{exp}})^2}{\sum(q_{e,\text{cal}} - \bar{q}_{e,\text{exp}})^2 + \sum(q_{e,\text{cal}} - q_{e,\text{exp}})^2} \quad (4)$$

Donde, $q_{e,calc}$ (mg/g) es la cantidad adsorbida de colorante predicha por los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich, $q_{e,exp}$ (mg/g) es la cantidad de AM adsorbida en Zn-MOF obtenida de los experimentos y $\bar{q}_{e,exp}$ (mg/g) es el promedio de los datos de $q_{e,exp}$.

5.6 SINTESIS DE CARBÓN POR PIRÓLISIS DEL ZN-MOF

La pirólisis del **Zn-MOF** se realizó en navecillas de combustión de porcelana, las cuales fueron taradas y posteriormente se le añadió una masa conocida de **Zn-MOF**. La navecilla fue puesta en un tubo de vidrio de cuarzo, el cual fue posteriormente colocado en un horno tubular Thermolyne® 21100. Se acomodó la navecilla en el centro de las resistencias del horno tubular, después se conectó el tubo a la alimentación de nitrógeno y se dejó que pasara un flujo de nitrógeno unos minutos. Posteriormente, se encendió el horno, llevándolo de temperatura ambiente hasta los 600°C (setpoint), programando una rampa de calentamiento de 10°C/min; cuando el horno alcanzó los 600 °C se dejó la pirólisis por 2 horas en la isoterma. Para finalizar, el horno tubular fue enfriado modificando el setpoint y se cerró el flujo de nitrógeno cuando la temperatura del horno tubular era inferior a los 80 °C.

Se apaga el horno cuando la temperatura de éste sea inferior a los 50 °C, se quitan las conexiones de gas que están en cada extremo del tubo y con la ayuda de pinzas se retira la navecilla de porcelana, se le hace una ligera limpieza exterior y se pesa en una balanza analítica para obtener el rendimiento de la producción de carbón mediante la ecuación (5):

$$Y_{CAR}(\%) = \frac{m_{CAR}}{m_{MOF}} (100 \%) \quad (5)$$

Donde Y_{CAR} representa el rendimiento de la producción de carbón a

partir de la pirólisis del **Zn-MOF**; m_{MOF} la masa inicial de **Zn-MOF** puesta en la navecilla antes de la pirólisis y m_{CAR} la masa de carbón producida después de realizar la pirólisis, obtenida por la resta del peso de la navecilla menos la tara de la navecilla de porcelana individual que se había realizado previamente. Posteriormente se calcula la desviación con respecto al análisis TGA mediante la ecuación (6):

$$\text{Desviación}(\%) = \frac{|Y_{\text{CAR}} - \text{TGA}_{600}|}{\text{TGA}_{600}} (100\%) \quad (6)$$

Donde TGA_{600} ; es el valor teórico del rendimiento en porcentaje en masa que arroje el análisis TGA a 600 °C (temperatura de pirólisis).

5.7 EQUIPOS

- Las reacciones de síntesis del precursor **FHQ**, el ligante base de Schiff y el nuevo **Zn-MOF**, se monitorearon por cromatografía en capa fina (ccf) en una lámpara de cuerpos oscuros con mezclas de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CHCl}_3$, y como revelador se utilizó luz ultravioleta (Laboratorio de Materiales III, Posgrado Facultad de Ciencias Químicas, UANL).
- La purificación del precursor **FHQ** obtenido se llevó a cabo por cromatografía en columna empleando como fase estacionaria gel de sílice (63-200 μm) y como fase móvil una mezcla de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CHCl}_3$ (Laboratorio de Materiales III, Posgrado Facultad de Ciencias Químicas, UANL).
- Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Mel-Temp Electrothermal 1101D (Laboratorio de Materiales III, Posgrado Facultad de Ciencias Químicas, UANL).

- El análisis RMN de ^1H y ^{13}C se realizaron en un espectrómetro Bruker Avance DPX-400 MHz, los solventes empleados para el análisis fueron cloroformo deuterado (CDCl_3) para la **FHQ** y dimetilsulfóxido deuterado ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) para el nuevo ligante base Schiff (CIQA, Saltillo).
- El análisis FTIR se realizó en un espectrofotómetro Bruker Tensor 27 FT-IR con pastilla de bromuro de potasio (KBr) en un rango de longitud de onda (ν) de 4000 a 650 cm^{-1} (Laboratorio de Ingeniería Química I, Facultad de Ciencias Químicas, UANL).
- El análisis de XRD se realizó en un equipo SIEMENS D-5000 con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.504\text{ \AA}$) en un rango de $2\theta = 5\text{-}90^\circ$ a un tamaño de paso de $0.02\text{ }^\circ/\text{s}$ (Laboratorio de Materiales II, Posgrado Facultad de Ciencias Químicas, UANL).
- Las propiedades superficiales del **Zn-MOF** se estudiaron mediante adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K utilizando un analizador BEL Belsorp II, después de una desgasificación a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas en un equipo NOVA 2000e. Las propiedades superficiales se obtuvieron utilizando los métodos Brunauer-Emmett-Teller (BET) para el área superficial y Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para el diámetro promedio y volumen total de poro (Laboratorio de Ecomateriales, Instituto de Ingeniería Civil, UANL).
- El análisis TGA (DTG incluido), fue realizado en un equipo TA Instruments Q500 con una rampa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ empleando una atmósfera de nitrógeno, en un rango de los 30 a los $600\text{ }^\circ\text{C}$ para el ligante base de Schiff y hasta los $900\text{ }^\circ\text{C}$ para el **Zn-MOF** sintetizado (Laboratorio de Ingeniería Química I, Facultad de Ciencias Químicas, UANL).
- Las imágenes SEM fueron tomadas en un Microscopio Nova nanoSEM-FEI a alto vacío, un flujo de 20 kV y a diferentes magnificaciones;

simultáneamente se realizó un análisis de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (SEM-EDS) para un análisis cualitativo de los elementos del **Zn-MOF** (CIDIIT, UANL).

- La medición de absorbancia para determinar las concentraciones de los colorantes, se realizó en un espectrofotómetro HACH DR-600, a 556 nm para la **RB** y a 664 nm para el **AM** (Laboratorio de Tratamiento de Aguas I, Posgrado Facultad de Ciencias Químicas, UANL).
- La pirólisis del **Zn-MOF** se realizó en un horno tubular Thermolyne® 21100, con la ayuda de un tubo de vidrio de cuarzo y navéculas de combustión de porcelana COORS (Laboratorio de Materiales III, Posgrado Facultad de Ciencias Químicas, UANL).

5.8 DISPOSICIÓN DE RESIDUOS

La disposición de residuos generados en los laboratorios tanto para la síntesis de los materiales, pruebas de adsorción de los colorantes y pirólisis fue llevada a cabo de acuerdo al Procedimiento de Manejo y Gestión de Residuos Peligrosos establecidos en la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL como se muestra en la **Tabla 7**.

Tabla 7. Disposición de contenedores para el manejo y gestión de residuos peligrosos de la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL.

Tipo	Contenedor
Soluciones salinas de pH 6-8, sales, ácidos y bases orgánicas	A
Sólidos inorgánicos, sales inorgánicas	B
Tóxicos e inflamables, aminas, solventes orgánicos halogenados	C
Tóxicos e inflamables, aminas, solventes orgánicos no halogenados	D

Tabla 7 (Continuación)

Muy tóxico, cancerígeno, orgánico e inorgánico	E
Reciclo de sales de metales preciosos	F
Combinaciones orgánicas sólidas	G
Oxidantes	H
Colector de residuos de cianuro	—
Colector de colorantes y lugol	—

CAPITULO 6

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 SÍNTESIS DEL PRECURSOR FHQ

El rendimiento de esta reacción fue del 20 %, dato comparable con lo reportado en la bibliografía de donde se tomó la metodología [72]. Se obtuvo un sólido color crema con un punto de fusión (p.f.) de 168-170 °C. La asignación de carbonos para la caracterización de la **FHQ** se muestra en la **Figura 8**.

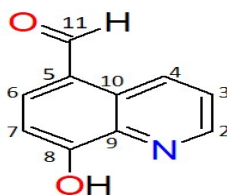


Figura 8. Asignación de carbonos para la **FHQ**.

Las señales del espectro RMN de protón (RMN ^1H) del precursor **FHQ**, se asignaron de la siguiente manera: **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3) δ :10.2 (s, 1H, H-11), 9.7 (dd, J = 8.8 Hz y 1.6 Hz, 1H, H-4), 8.9 (dd, J = 4.4Hz y 1.6 Hz, 1H, H-2), 8.0 (d, J = 8 Hz, 1H, H-6), 7.7 (dd, J = 8.8 Hz y 4.4 Hz, 1H, H-3), 7.3 (d, J = 7.6 Hz, 1H, H-7). En el espectro **RMN ^1H** para la **FHQ**, mostrado en la **Figura 9a**, se observó una señal simple en la región de alta frecuencia con un desplazamiento químico (δ) de 10.2 ppm que corresponde al H-11. Este efecto es característico del grupo aldehído ($-\text{CHO}$), confirmando así la introducción del grupo aldehído en el anillo aromático del reactivo HQ. Las demás señales fueron asignadas por el trabajo de Huang, Zhong & Zhou [72].

Las señales que representan el espectro RMN de carbono 13 (**RMN ^{13}C**), se asignaron de la siguiente manera: **RMN ^{13}C** (400 MHz, CDCl_3) δ :192.2 (C-11), 158.0 (C-8), 148.9 (C-2), 140.6 (C-4), 138.0 (C-9), 134.9 (C-6), 126.7 (C-10), 124.9 (C-3), 123.7 (C-5), 109.2 (C-7). En el espectro del análisis de ^{13}C (**Figura 9b**), se observaron diez señales que corresponden con la fórmula condensada esperada; la señal que aparece en 192ppm corresponde al C-11 con una hibridación sp^2 , característico al carbono del grupo aldehído [75]. Las demás señales de igual manera que con las de protón, se asignaron a partir del trabajo que reporta el procedimiento de síntesis [72].

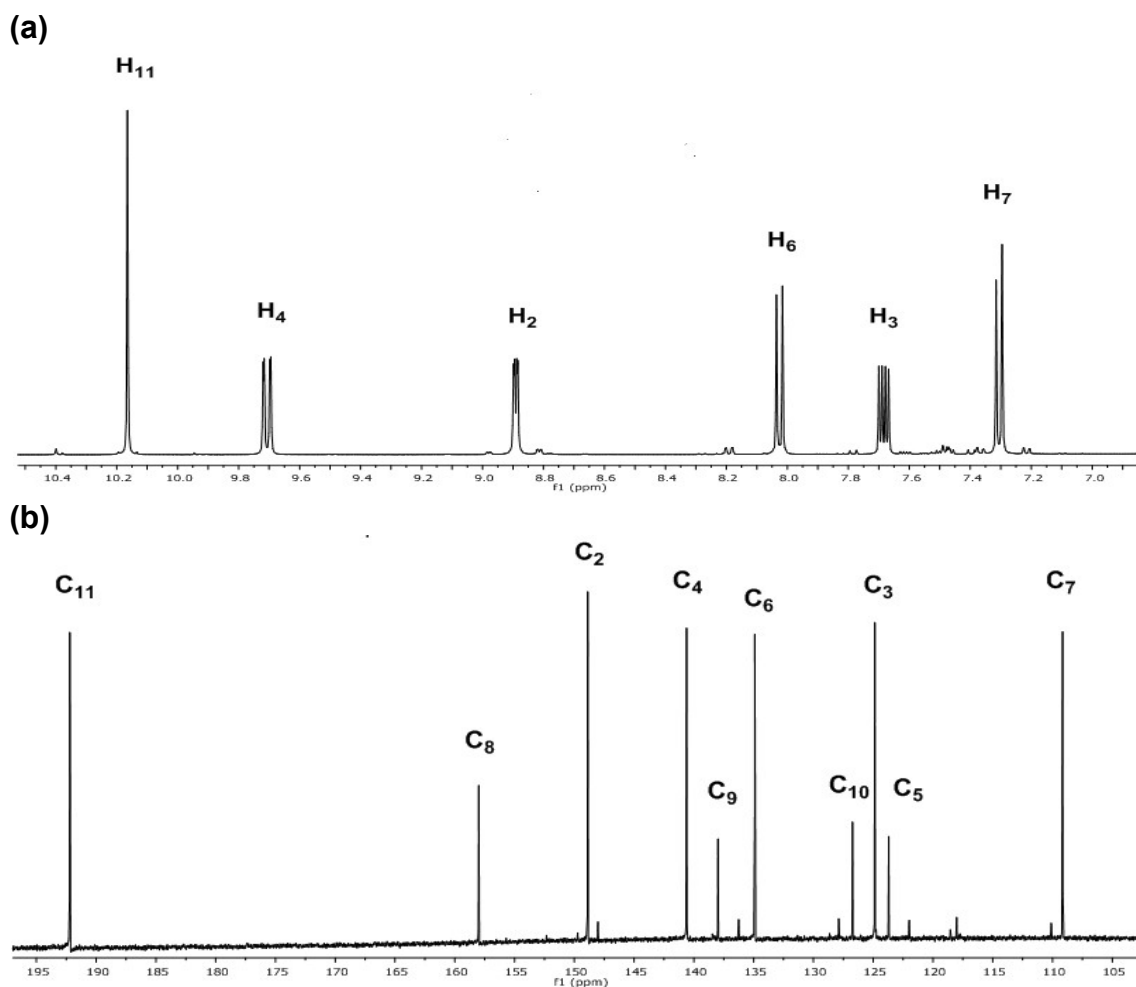


Figura 9. Espectro **RMN ^1H** (a) y **RMN ^{13}C** (b) de la **FHQ** en CDCl_3 .

6.2 SÍNTESIS DEL LIGANTE

El rendimiento de reacción fue de 93%, se obtuvo como producto un sólido color amarillo/naranja con un p.f. de 290-300°C. Las asignaciones de los carbonos para la caracterización del ligante se muestran en la **Figura 10**.

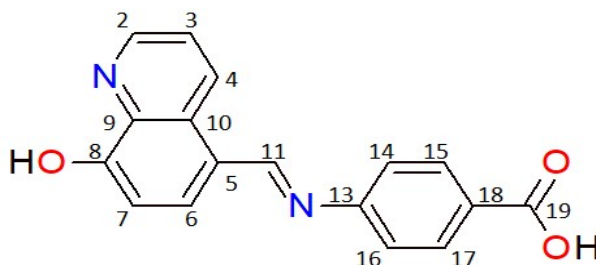


Figura 10. Asignación de carbonos para el ligante base de Schiff.

Las señales del espectro RMN^1H se asignaron de la siguiente manera: **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3) 8.99 (s, 1H, H-11), 8.96 (d, $J= 2.8$ Hz, 1H, H-2), 8.13 (d, $J= 8.4$ Hz, 1H, H-4), 8 (d, $J= 8.4$ Hz, 2H, H-15,17), 7.45 (dd, $J= 8.8$ Hz y 4 Hz, 1H, H-3), 7.39 (d, $J= 8.4$ Hz, 2H, H-14,16), 7.23 (d, $J= 8$ Hz, 1H, H-7). Con relación al espectro de **RMN ^1H** de la base de Schiff del ligante, en la **Figura 11a** se muestran las señales descritas anteriormente, exhibiendo una señal simple correspondiente al protón del grupo azometino ($-\text{CH}=\text{N}$) en un desplazamiento químico (δ) de 9.00 ppm (H-11) [76], confirmando así la pérdida de un grupo hidroxilo perteneciente al grupo aldehído del precursor FHQ, por lo cual se corrobora la formación de la base de Schiff, las demás señales se asignan a los anillos de benceno y a la HQ [76]. Tal como en la FHQ, el **RMN ^1H** , no muestra el H-8, por estar a un δ menor que 7.1 [77].

Las señales del espectro **RMN ^{13}C** se asignaron de la siguiente manera: **RMN ^{13}C** (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ δ : 167.94 (C-19), 160.06 (C-11), 153.59 (C-8), 149.45 (C-2), 140.72 (C-6), 138.50 (C-4), 133.53 (C-9), 131.66 (C-15,17), 127.26 (C-18), 125.05 (C-10), 122.89 (C-5), 117.30 (C-3), 113.00 (C-14,16), 111.33 (C-7). El análisis **RMN ^{13}C** del ligante base de Schiff (**Figura 11b**) reveló

la presencia de catorce señales correspondientes a los carbonos de la molécula de interés; la señal más importante es el desplazamiento químico de 160 ppm, la cual corresponde al C-11, señal característica de una base de Schiff (—CH=N) [78].

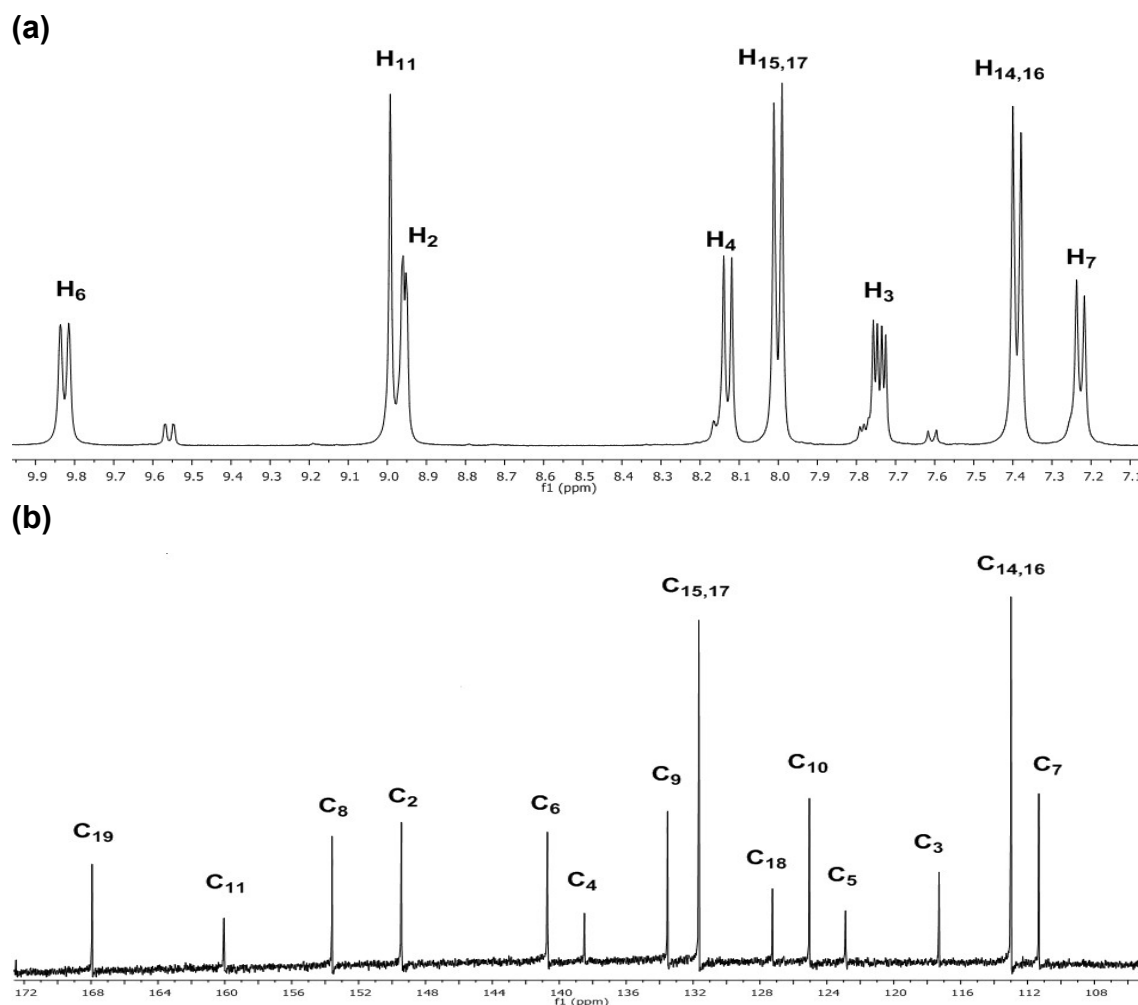


Figura 11. Espectro RMN ^1H (a) y RMN ^{13}C (b) del ligante base de Schiff en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.

6.3 ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO (FTIR)

Se realizó la caracterización por FTIR del ligante base de Schiff y el nuevo MOF de zinc. En el espectro IR se observa una banda de vibración de

C=N para el ligante en 1571 cm^{-1} , esta banda es característica del grupo azometino (—HC=N), con base a lo anterior se confirma la formación de la base de Schiff. Así mismo se observó una banda de estiramiento del grupo carbonilo (C=O) en 1697 cm^{-1} . Por otra parte, también se muestra la banda de vibración atribuida al doble enlace C=N_{py} de la piridina en un rango de 1437 cm^{-1} . Además, se observó una señal intensa ancha centrada a 3073 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión —OH e igualmente se muestra una banda a 1258 cm^{-1} correspondiente a la vibración C–O.

El espectro de infrarrojo del MOF sintetizado proporcionó información acerca de la coordinación existente entre el oxígeno del carbonilo y el zinc. En este espectro se observó el desplazamiento de la banda del grupo carbonilo en su forma conjugada a 1600 cm^{-1} , con respecto al ligando de 1697 cm^{-1} , lo que pone en evidencia la coordinación del oxígeno hacia el zinc [46], además se observa un desplazamiento del grupo azometino (C=N) a 1511 cm^{-1} . De igual modo se observa a 3378 cm^{-1} una banda correspondiente a moléculas de agua presentes en la esfera de coordinación del catión zinc. La **Tabla 8** y la **Figura 12** muestran las comparaciones entre las vibraciones más importantes.

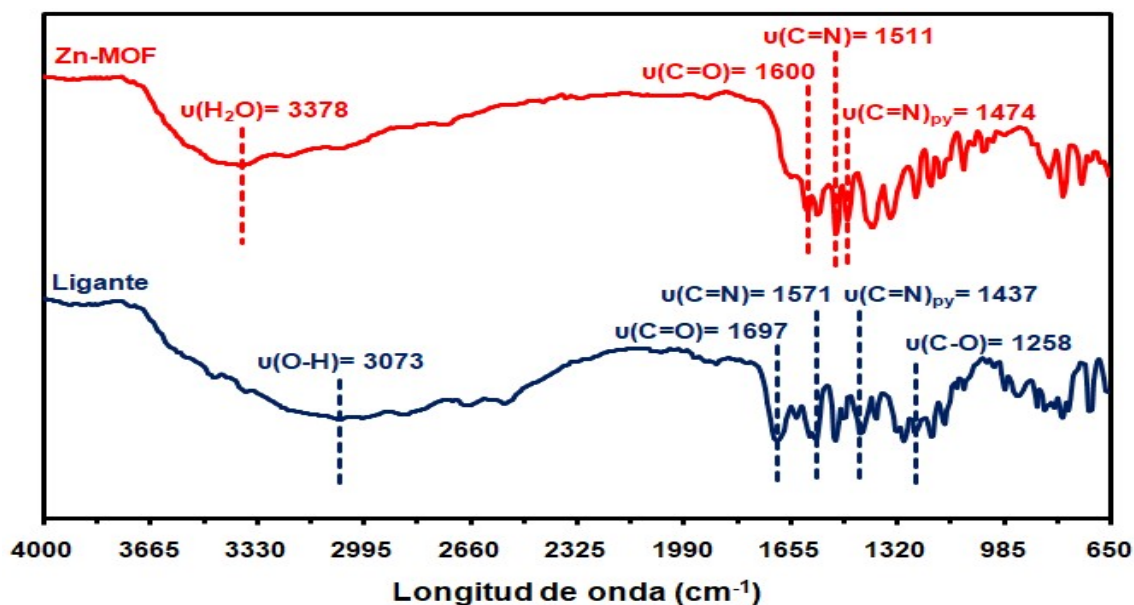


Figura 12. Espectro de FTIR del ligante y el **Zn-MOF** sintetizado.

Tabla 8. Principales bandas FTIR para el ligante y el MOF sintetizado (cm^{-1}).

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{piridina}}$	$\nu(\text{O}-\text{H})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
Ligante	1697	1571	1437	3073	1258	—
MOF	1600	1511	1474	—	—	3378

6.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Los resultados experimentales que evidencian la coordinación del zinc con oxígeno y nitrógeno son obtenidos por espectroscopía Raman en el rango de 200 a 700 cm^{-1} . Las señales características de estiramiento Zn-N son observadas a una longitud de onda de 261 y 351 cm^{-1} ; y para el enlace Zn-O fueron asignadas las vibraciones 410 y 531 cm^{-1} lo que corresponde a literatura a lo reportado para $\nu(\text{Xmetal-N})$ y $\nu(\text{Xmetal-O})$ [79]; el espectro Raman es mostrado en la **Figura 13**.

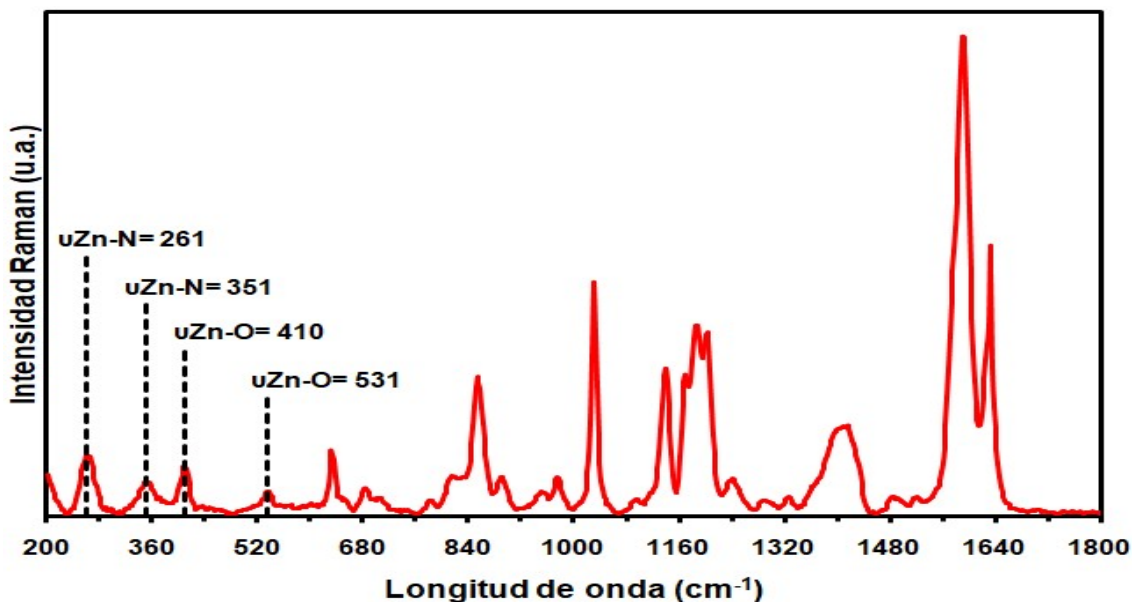


Figura 13. Espectro Raman del Zn-MOF.

6.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVOS (XRD)

Como se observa en la **Figura 14**, la caracterización por XRD muestra un sólido altamente cristalino; esto es debido al poco ruido que existe en el análisis. También puede observarse que el patrón cuenta con 4 intensidades en 2θ bien definidas a 38.2° , 39.8° , 44.4° y 82.0° ; con pocas perturbaciones en el rango de análisis.

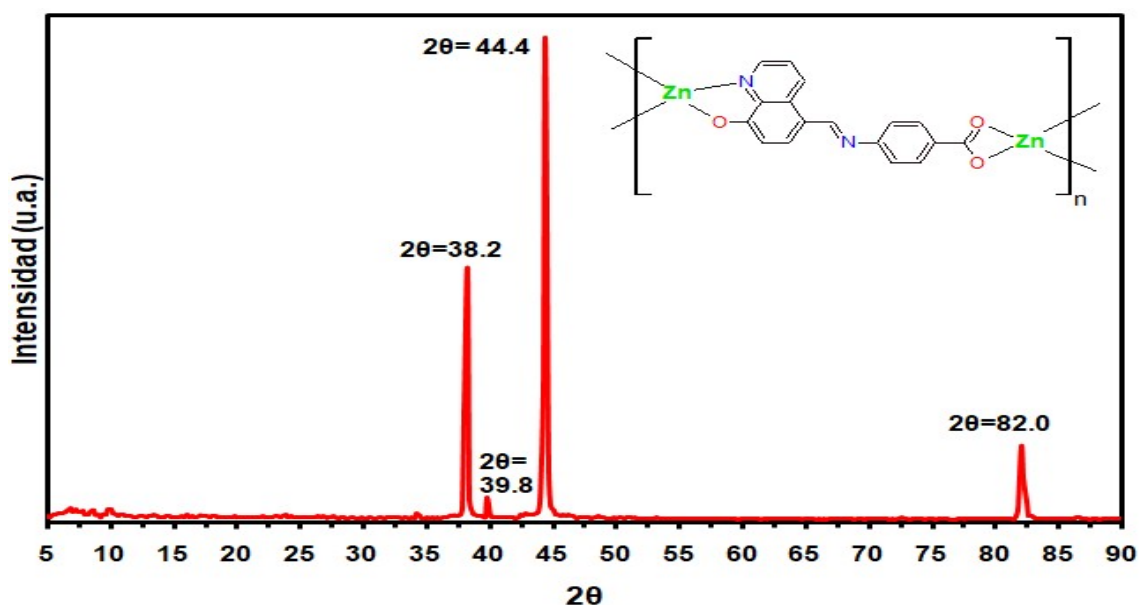


Figura 14. Análisis XRD del MOF.

6.6 PROPIEDADES TEXTURALES

De los datos experimentales de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K (**Figura 15a**), se observa una isoterma de adsorción de tipo IV de la IUPAC correspondiente a los materiales mesoporosos y un ciclo de histéresis de tipo III; las cuales son características de poros en forma de placas paralelas o porosidad provocada por un aglomerado de partículas [40]. La distribución del tamaño de poro (**Figura 15b**) se calculó mediante el método BJH.

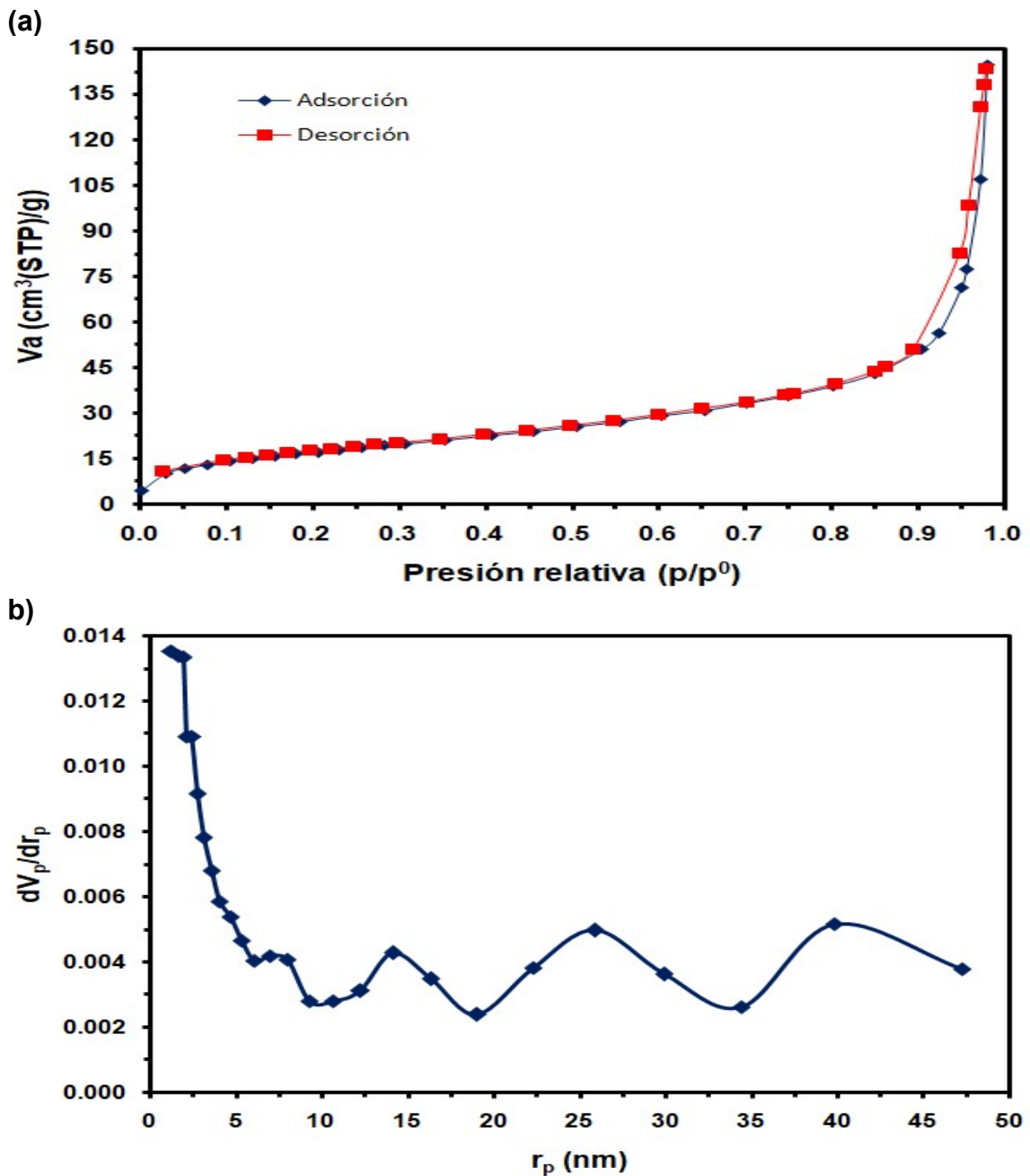


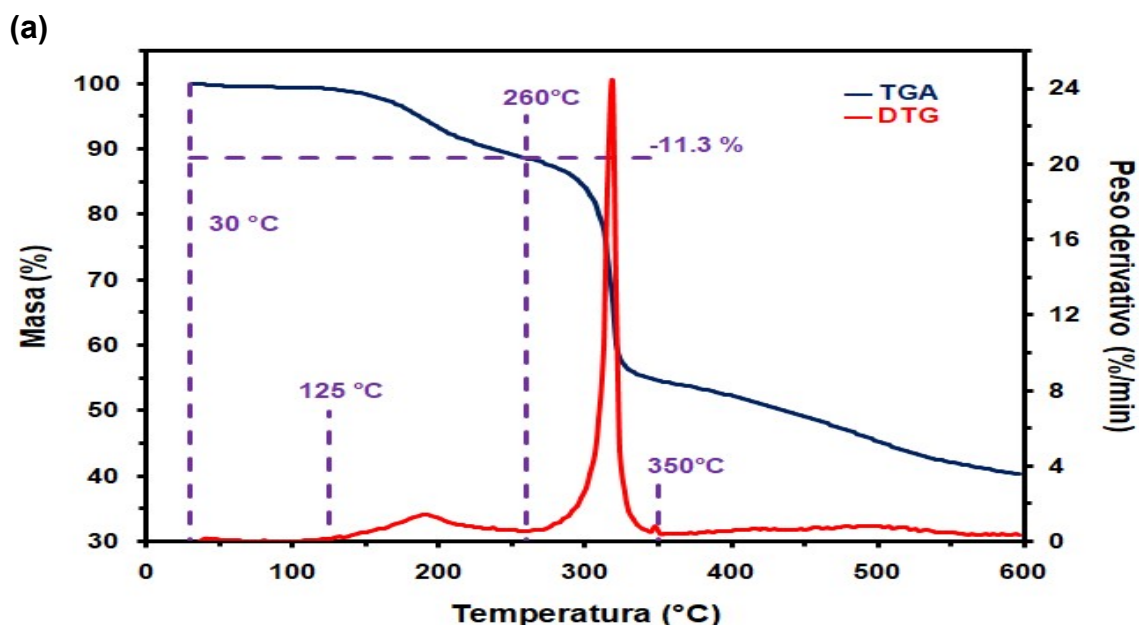
Figura 15. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K (a) y distribución de tamaño de poro (b).

El volumen total de poro es de 0.224 cm³/g y el área superficial aparente calculada por el método BET es de 62.8 m²/g. Los resultados indican que la muestra presenta un diámetro promedio de poro de 14.3 nm, se puede observar que la distribución de tamaño de poro tiene muchas variaciones y no se centra

en un punto medio específico. El MOF sintetizado por Bagherzade y colaboradores a partir de un ligante base de Schiff presentó características texturales similares (un área superficial baja y distribución de tamaño de poro amplia); ellos concluyen que se debe a la interpenetración del armazón debido a la longitud y flexibilidad del ligante [46].

6.7 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

La caracterización TGA (DTG incluido en el análisis) se muestra en la **Figura 16**. Para el ligante se observan dos eventos térmicos importantes, el primero a 125 °C, relacionado con el residuo de agua que está presente en las reacciones de condensación en la síntesis de las bases de Schiff y al catalizador AcOH que se empleó en su síntesis; el otro evento, el cual comienza a 260 °C y finaliza a 350 °C, implica la máxima pérdida de peso y el punto de fusión del ligante base de Schiff.



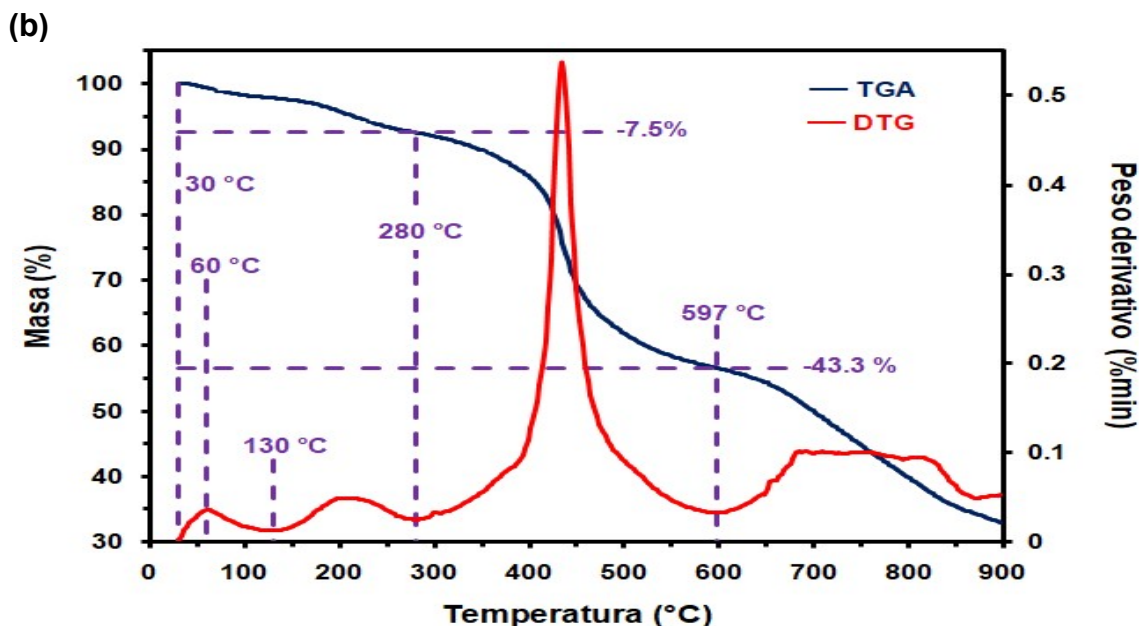


Figura 16. TGA (DTG incluido) del ligante base de Schiff (a) y el Zn-MOF (b).

Para el Zn-MOF (Figura 15b), se observan 4 eventos térmicos importantes; el primero alcanza su punto máximo a 60 °C, atribuido a la pérdida de peso por el solvente que continúa en los poros; el otro comienza a 130 °C, que se atribuye a la pérdida de TEA y agua presente en la esfera de coordinación. El evento térmico que comienza a 280 °C se atribuye a la descomposición del armazón, por lo que se le atribuye al nuevo Zn-MOF una estabilidad térmica hasta esa temperatura (280 °C). Para finalizar, el último evento térmico, el cual empieza en 597 °C, es atribuido a transformación a un compuesto de carbono-ZnO [80]. La caracterización por TGA ayuda a comprender la estabilidad térmica adquirida por el complejo de metálico sintetizado con respecto al ligante puro [81].

6.8 ANÁLISIS SEM

El análisis por SEM se realizó a alto vacío y a diferentes magnificaciones (50 000x, 100 000x y 200 00x), las cuales se muestran a continuación en la Figura 17 junto con el análisis cualitativo EDS. El análisis por SEM muestra la

síntesis de nanopartículas con un diámetro promedio de 84 nm. También corrobora que el **Zn-MOF** es un material no poroso y el carácter mesoporoso que proporciona el análisis superficial es causado por los aglomerados de las nanopartículas. El análisis cualitativo de EDS confirma la presencia de carbono (C), oxígeno (O), nitrógeno (N) y zinc (Zn).

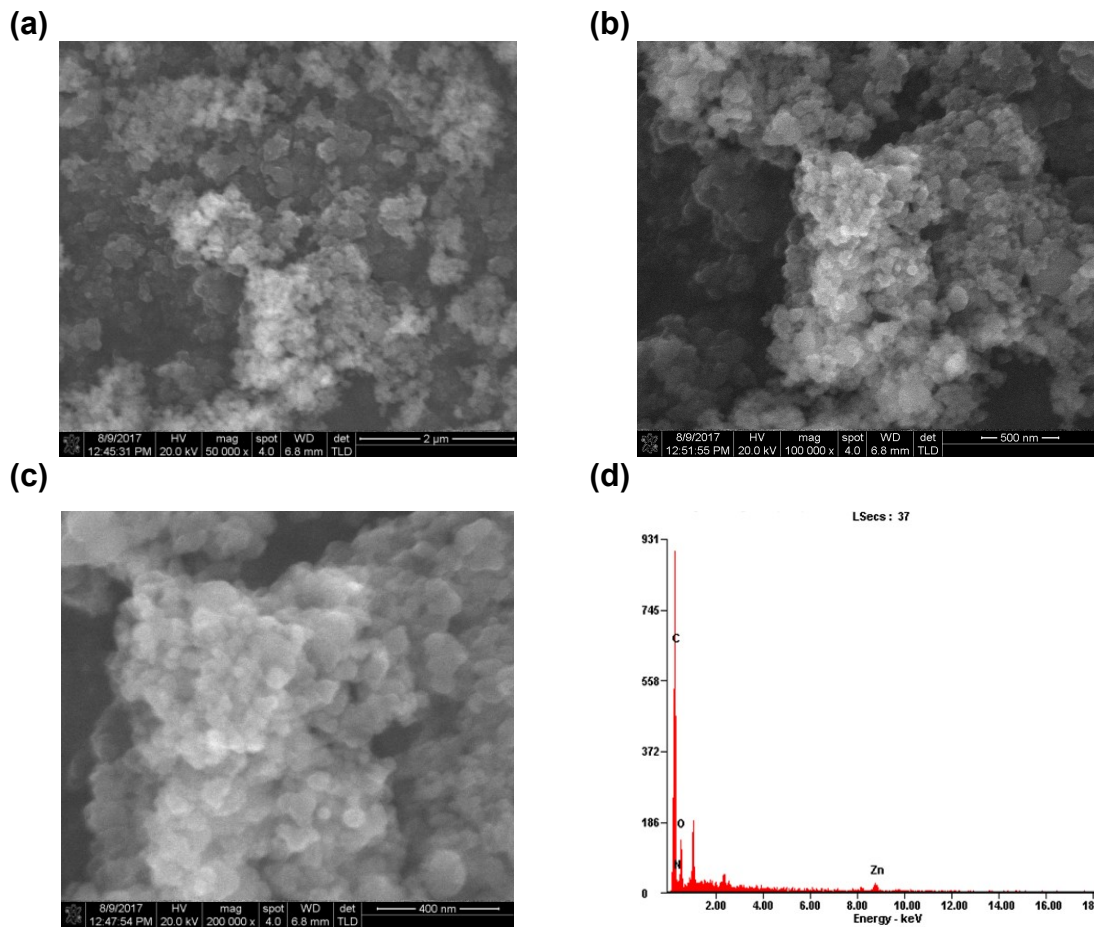


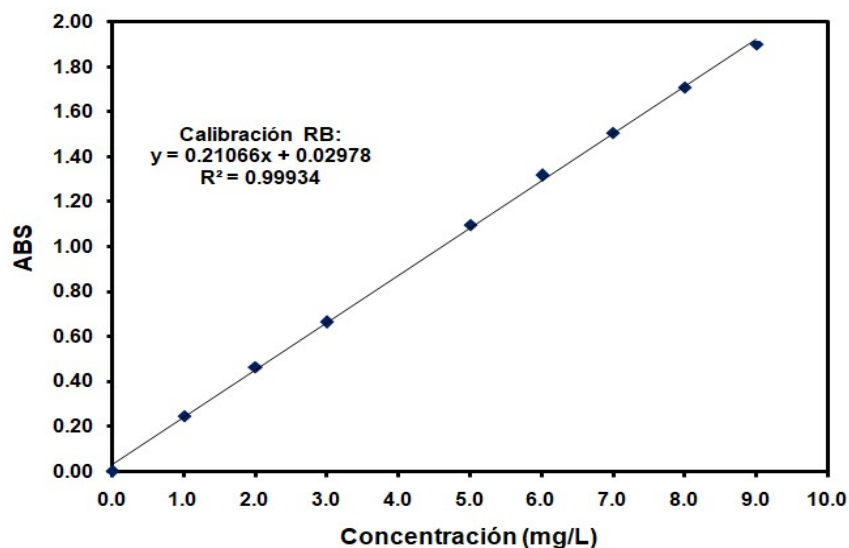
Figura 17. Imágenes SEM a magnificaciones de 50 000x (a), 100 000x (b), 200 000x (c) y EDS (d).

6.9 CURVA DE CALIBRACIÓN DE ESPECTROFOTÓMETRO

Para elaborar la curva de calibración del espectrofotómetro para la determinación de la concentración de **RB** y **AM**, se utilizó un método de

patrones externo para establecer la relación entre absorbancia (ABS) y concentración de los colorantes. Para asegurar el cumplimiento de la ley de Beer [64] se trabajó a concentraciones de hasta 10 mg/L y así evitar lecturas de absorbancia (ABS) mayores a 2. Para la **RB (Figura 18a)**, se realizó la lectura a una longitud de onda de 554 nm; mientras que para el **AM (Figura 18b)**, esta se tomó a 664 nm.

(a)



(b)

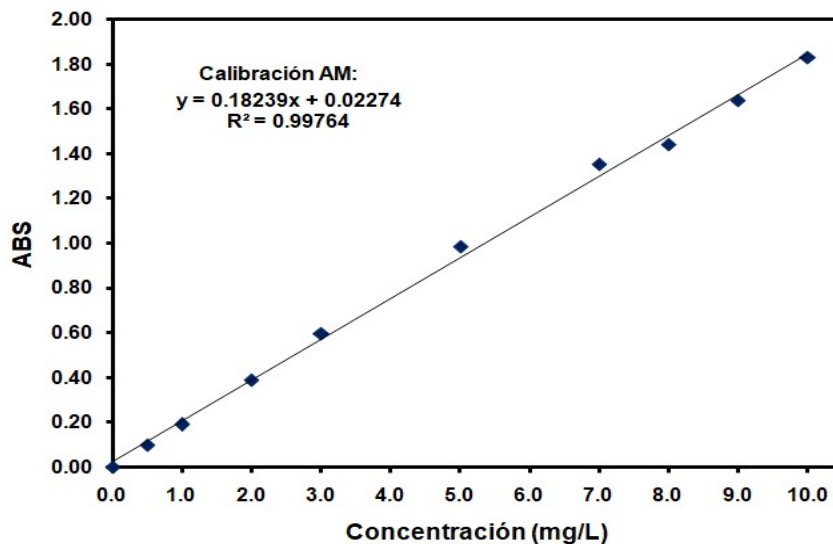


Figura 18. Recta de calibración de la **RB** (a) y el **AM** (b) en espectrofotómetro.

Para determinar la concentración al equilibrio, se realizaron diluciones a las muestras cuando fue necesario.

6.10 PRUEBAS DE ADSORCIÓN DE RM Y AM EN EL ZN-MOF

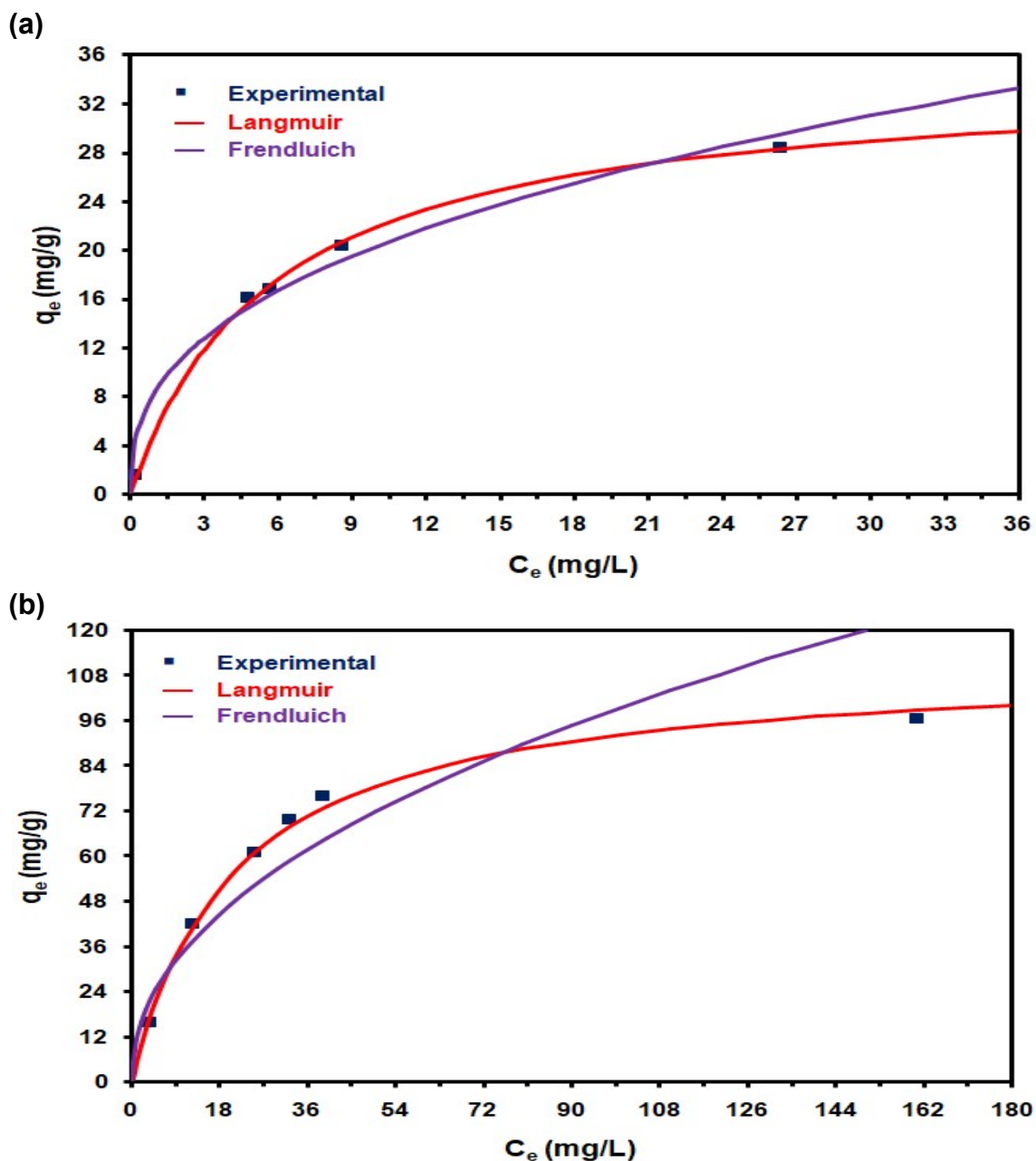


Figura 19. Isotherma de adsorción de la **RB** (a) y el **AM** (b) en **Zn-MOF**. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas continuas indican los datos predichos por los modelos de Langmuir y Freundlich.

La **Figura 18** muestra los datos experimentales de capacidad de adsorción del colorante **RB (Figura 19a)** y **AM (Figura 19b)**, junto a los valores predichos por los modelos probados, y los parámetros obtenidos se muestran en la **Tabla 9**.

Tabla 9. Parámetros de las isothermas estimados a partir de los datos experimentales de la adsorción de **AM** y **RB** en el **Zn-MOF**.

Colorante: Rodamina B					
Langmuir			Freundlich		
q_{\max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_F	n	R^2
34.49	0.1745	0.9983	8.411	2.604	0.9675
Colorante: Azul de metileno					
Langmuir			Freundlich		
q_{\max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_F	n	R^2
111.8	0.04762	0.9912	11.66	2.147	0.8445

La adsorción de **AM** en **Zn-MOF** a 30 °C es predicha adecuadamente por el modelo de isoterma de Langmuir, puesto que el coeficiente de correlación (R^2) para el modelo de Langmuir fue mayor a 0.99, mientras que para el modelo de Freundlich se obtuvo un valor menor a 0.97 en el rango de concentración estudiado. El valor de q_{\max} predicho por el modelo de Langmuir es 111.8 mg/g (a 30 °C), superior a otros materiales aplicados en la adsorción de **AM (Tabla 10)**. Aunque el **Zn-MOF** tiene un área superficial baja (comparada con otros MOFs reportados en bibliografía), su capacidad máxima de adsorción de **AM** es competitiva respecto a dichos materiales, además de ser superior que algunos carbones activados y biomasa.

La capacidad máxima de adsorción para la **RB** a 30 °C fue de 34.49 mg/g, mostrando un ajuste mejor el modelo de Langmuir que el modelo de Freundlich ($R^2 > 0.99$ en modelo Langmuir). A pesar que la máxima capacidad de

adsorción fue más de 3.2 veces para el **AM** que para la **RB**, este valor de máxima capacidad de adsorción sigue siendo competitivo comparado con otros adsorbentes. La **Tabla 11** muestra una comparación de la capacidad de adsorción de MOFs, carbones activados y biomasa, y se puede observar que el nuevo Zn-MOF presenta capacidad de adsorción máxima superior a algunos MOFs, biomasa y carbón activado.

Tabla 10. Valores de q_{\max} para la adsorción de **AM** en diferentes adsorbentes.

Adsorbente	Área superficial (m²/g)	Temperatura (°C)	q_{\max} (mg/g)	Referencia
Nuevo Zn-MOF	62.8	30	111.8	Esta tesis
Cu-BTC	279	25	4.9	[82]
MIL-101(Cr)	1596	25	22.4	[83]
Amino-MIL-101(Al)	1980	30	762.0	[84]
NH ₂ -MIL-125(Ti)	1350	35	862.0	[85]
Cascarilla de trigo	0.67	40	23.2	[86]
Cáscara de ajo	0.561	30	82.64	[87]
Carbón activado de grado comercial Nuchar WWH (Westvaco, EUA)	747	20	21.5	[88]
Carbón activado de la cáscara de anacardo	984	30	68.7	[89]

Tabla 11. Valores de q_{\max} para la adsorción de **RB** en diferentes adsorbentes.

Adsorbente	Área superficial (m²/g)	Temperatura (°C)	q_{\max} (mg/g)	Referencia
Nuevo Zn-MOF	62.8	30	33.49	Esta tesis
ZIF-67	989	No reportada	3.6	[90]
ZIF-8	1007	No reportada	7.2	[90]
MIL-125 (Ti)	845	28	59.92	[91]
UiO-66	486.37	30	70.679	[92]
Fibra de coco modificada con surfactante	No reportada	40	14.97	[93]
Levadura de panadería	No reportada	No reportada	25	[94]
Carbón de fibra de cobo	No reportada	No reportada	2.56	[95]
Carbón activado de residuos de sagú	725	30	16.2	[96]

Teniendo en cuenta los resultados presentados en esta sección, se puede concluir que el **AM** y la **RB** logran llenar la estructura del **Zn-MOF**, por lo que el adsorbente usado de cualquiera de los dos procesos de adsorción puede ser utilizado como plantilla en la síntesis de carbón, con el adsorbato como fuente adicional de carbono. En ese sentido, si se desea llegar a una saturación completa de la plantilla y así obtener áreas superficiales y rendimientos más altos, se recomienda utilizar el **AM** como adsorbato, ya que es el que acumula más masa en los poros del **Zn-MOF**.

6.11 SÍNTESIS DE CARBÓN A PARTIR DE LA PIRÓLISIS DEL ZN-MOF

La pirólisis del **Zn-MOF** fue llevada a cabo a 600 °C (**Figura 20**) con 2 horas en la isoterma en presencia de atmósfera de nitrógeno. Esto permitirá producir un material rico en carbón elemental sin descuidar el rendimiento en su producción. Como se puede observar en la **Figura 21**, a dicha temperatura el rendimiento teórico en la producción de carbón sería de un 56.6 %.

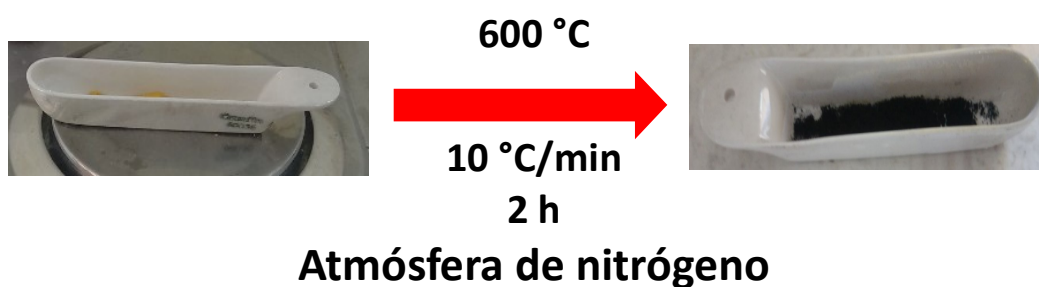


Figura 20. Producción del carbón (derecha) a partir del **Zn-MOF** (izquierda).

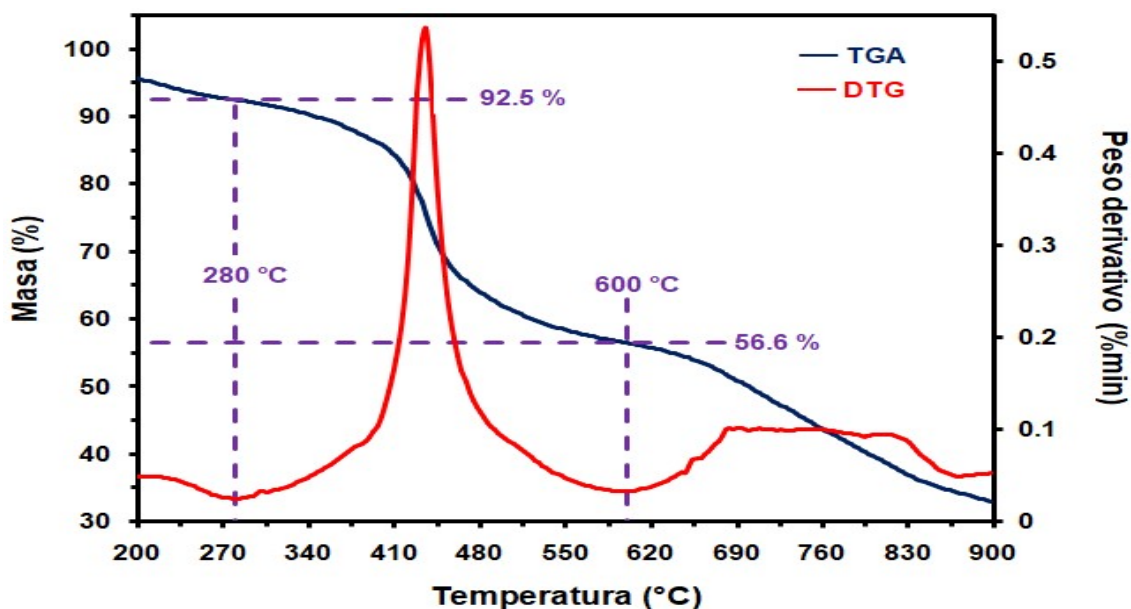


Figura 21. Acercamiento del análisis termogravimétrico de 200 a 900 °C y rendimiento a 600 °C.

El rendimiento de producción de carbón, Y_{CHAR} , es calculado con la ecuación (5), teniendo como masa inicial del MOF (m_{MOF}) 183 mg y como masa de carbón obtenida (m_{CAR}) 105 mg. El valor obtenido para el rendimiento (57.4%) es comparable a lo reportado por otros autores [97]–[99]. Este resultado confirma que el **Zn-MOF** es un precursor viable para la producción de carbón asistido con plantilla suave, considerando que el rendimiento en la producción del carbón aumentará considerablemente al agregar la fuente adicional de carbono al material, de acuerdo a los resultados obtenidos por otros autores [59], [60].

$$Y_{\text{CAR}} = \frac{105 \text{ mg}}{183 \text{ mg}} (100 \%) \quad Y_{\text{CAR}} = 57.4 \%$$

Con la ecuación (6) se calculó la desviación del rendimiento teórica respecto al experimental obtenido a partir del paso anterior; se tiene sólo una desviación del 1.41 %. Esto indica una consistencia en el rendimiento de la producción de carbón con respecto al TGA.

$$\text{Desviación} = \frac{|57.4 \% - 56.6 \%|}{56.6 \%} (100 \%) \quad \text{Desviación} = 1.41 \%$$

CAPITULO 7

CONCLUSIONES

- El precursor 5-formil-8-hidroxiquinolina (**FHQ**) fue sintetizado en presencia de una base fuerte (**NaOH**) con rendimientos similares a los reportados en la bibliografía.
- Se sintetizó una nueva base de Schiff comprobada con la banda de vibración en 1571 cm^{-1} en el espectro de FT-IR; además, mediante las señales de RMN ^1H en 9 ppm, y RMN ^{13}C en 160 ppm, se comprueba la formación del grupo azometino (—CH=N).
- La formación del MOF se confirmó por FT-IR y Raman, donde el desplazamiento a menor número de onda de la banda de vibración C=O de 1697 (nuevo ligante base de Schiff) a 1600 cm^{-1} (MOF) indica la formación del enlace de coordinación $\text{C=O}\rightarrow\text{Zn}^{2+}$. Así mismo, el espectro Raman en un rango de 200 a 700 cm^{-1} , revela la presencia de las señales que indican la formación de enlaces de coordinación $\text{Zn}\rightarrow\text{N}$ y $\text{Zn}\rightarrow\text{O}$.
- El análisis por XRD confirma un compuesto cristalino con intensidades bien definidas.
- Las imágenes SEM confirman la síntesis de nanopartículas de **Zn-MOF** a partir de un método convencional (solvotermal). El EDS demostró la presencia del material de carbón, nitrógeno, oxígeno y zinc.

- Se tiene un material térmicamente estable hasta los 280 °C y la coordinación del zinc comprueba la estabilidad del **Zn-MOF** con respecto a su ligante base de Schiff.
- El aglomerado de las partículas proporciona un carácter mesoporoso al MOF sintetizado, el cual es comprobado posteriormente por la caracterización SEM-EDS.
- El nuevo **Zn-MOF** sintetizado tiene una capacidad de adsorción máxima predicha de 111.8 mg/g a 30 °C para el **AM** y los datos experimentales pueden ser adecuadamente representados por el modelo de isoterma de Langmuir.
- La capacidad máxima de adsorción predicha para el colorante **RB** es de 34.34 mg/g a 30 °C, representándose adecuadamente los datos por una isoterma de Langmuir.
- El **Zn-MOF** es un adsorbente competitivo en comparación con otros MOF, algunas biomásas y carbón activado utilizado en la adsorción de azul de metileno. Aunque el adsorbente no tiene una gran área superficial (62.8 m²/g) el MOF es capaz de adsorber los colorantes **AM** y **RB**; y puede ser aplicable para el estudio en otros colorantes, con propiedades similares a estos.
- La afinidad del **Zn-MOF** (plantilla) con los colorantes **AM** y **RB** (fuentes de carbono complementarias) es indicativa de la viabilidad de usar este material en la síntesis de carbón, ya que se garantiza el llenado de la plantilla.
- Se sintetizó carbón a partir de la pirólisis del **Zn-MOF**, obteniendo un rendimiento en la producción de carbón mayor al 50%, similar al reportado

en el análisis termogravimétrico. El rendimiento obtenido de la pirólisis del **Zn-MOF** es indicador de la viabilidad del uso del material como plantilla.

CAPITULO 8

PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES

El nuevo MOF de zinc fue caracterizado por varias técnicas instrumentales. Se recomienda realizar una caracterización de punto de carga cero para determinar las cargas superficiales del material y determinar la afinidad del material a diversos tipos de colorantes. Así mismo, se recomienda realizar una caracterización por XRD en monocristal para determinar la forma estructural de la molécula sintetizada en el presente trabajo, para lograr que el material sea candidato a indexarse en el ICDD.

También se sugiere realizar isoterma de adsorción a diferentes temperaturas y realizar un estudio cinético de la adsorción de azul de metileno y rodamina B a las mismas temperaturas a las cuales se realizarán las demás isotermas de adsorción; esto dará una mejor descripción del comportamiento del proceso de adsorción de azul de metileno en el nuevo material.

En cuanto a la síntesis del Zn-MOF, se empleó una ruta convencional (solvotermal), sin embargo, es importante aplicar los principios de la química verde y buscar rutas alternativas de síntesis, como lo pueden ser la síntesis mecanoquímica, sonoquímica, por microondas, ultrasonido, electroquímica, etc. Estos métodos ayudan a reducir los impactos ambientales, tiempos de reacción y obtener mayores rendimientos. Como el método solvotermal no se considera una síntesis verde, sería conveniente que en un futuro se realice un análisis detallado de los impactos ambientales de la síntesis del material a través de una metodología establecida, como el análisis de ciclo de vida (ACV), y realizar comparaciones con la síntesis verde.

También se recomienda realizar la caracterización estructural y superficial que del carbón sintetizado, especialmente la porosidad de este material, mediante la técnica de fisisorción de nitrógeno.

Finalmente, se recomienda analizar los factores relacionados en la producción de carbón mediante el método de plantilla a partir de un diseño de experimentos 2^k central compuesto centrado o box-behnken; y a partir de ahí relacionar la variación de las respuestas como pueden ser área superficial del carbón resultante, diámetro de poro medio y/o rendimiento en la producción de carbón. Así mismo estudiar la aplicación al material carbonoso obtenido, ya sea como adsorbente de contaminantes en fase acuosa, almacenador de gases, o en procesos de desalinización o almacenamiento de energía.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] B. J. Lee, J. Kim, and T. Hyeon, "Recent Progress in the Synthesis of Porous Carbon Materials," *Adv. Mater.*, pp. 2073–2094, 2006.
- [2] X. Yan, Y. Yang, X. Hu, M. Zhou, and S. Komarneni, "Synthesis of mesoporous carbons with narrow pore size distribution from metal-organic framework MIL-100(Fe)," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 234, pp. 162–165, 2016.
- [3] M. Inagaki, M. Toyoda, Y. Soneda, S. Tsujimura, and T. Morishita, "Templated mesoporous carbons: Synthesis and applications," *Carbon N. Y.*, 2016.
- [4] M. Inagaki, H. Orikasa, and T. Morishita, "Morphology and pore control in carbon materials via templating," *RSC Adv.*, vol. 1, no. 9, p. 1620, 2011.
- [5] B. Sakintuna and Y. Yu, "Templated Porous Carbons: A Review Article," *Ind. Eng. Chem. Res.*, pp. 2893–2902, 2005.
- [6] X. Liu, W. Gong, J. Luo, C. Zou, Y. Yang, and S. Yang, "Selective adsorption of cationic dyes from aqueous solution by polyoxometalate-based metal-organic framework composite," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 362, pp. 517–524, 2016.
- [7] N. A. Khan, Z. Hasan, and S. H. Jhung, "Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 244–245, pp. 444–456, 2013.
- [8] S. Natarajan, H. C. Bajaj, and R. J. Tayade, "Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process," *J. Environ. Sci.*, pp. 1–22, 2017.
- [9] A. Paz, J. Carballo, M. J. Pérez, and J. M. Domínguez, *Biological treatment of model dyes and textile wastewaters*. 2017.
- [10] V. K. Gupta, "Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review," *J. Environ. Manage.*, vol. 90, no. 8, pp. 2313–2342, 2009.
- [11] X. Liu, J. Luo, Y. Zhu, Y. Yang, and S. Yang, "Removal of methylene blue from aqueous solutions by an adsorbent based on metal-organic framework and polyoxometalate," *J. Alloys Compd.*, vol. 648, pp. 986–993, 2015.
- [12] E. Haque, J. W. Jun, and S. H. Jhung, "Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235)," *J. Hazard. Mater.*, vol. 185, no. 1, pp. 507–511, 2011.
- [13] T. Rossi, P. M. S. Silva, L. F. De Moura, M. C. Araújo, J. O. Brito, and H. S. Freeman, "Waste from eucalyptus wood steaming as a natural dye source for textile fibers," *J. Clean. Prod.*, vol. 143, pp. 303–310, 2017.
- [14] M. Vakili *et al.*, "Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review," *Carbohydr. Polym.*, vol. 113, pp. 115–130, 2014.
- [15] V. K. Gupta, D. Pathania, N. C. Kothiyal, and G. Sharma, "Polyaniline zirconium (IV) silicophosphate nanocomposite for remediation of methylene blue dye from waste water," *J. Mol. Liq.*, vol. 190, pp. 139–145, 2015.
- [16] D. Li, Y. Yang, C. Li, and Y. Liu, "A mechanistic study on Decontamination of Methyl Orange Dyes from Aqueous Phase by Mesoporous Pulp Waste and Polyaniline," *Environ. Res.*, vol. 154, no. October 2016, pp. 139–144, 2017.
- [17] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, and P. Nigam, "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative," *Bioresour. Technol.*, vol. 77, no. 3, pp. 247–255, 2001.
- [18] A. R. Khan, H. Tahir, F. Uddin, and U. Hameed, "Adsorption of Methylene Blue from aqueous Solution on the Surface of Wool Fiber and Cotton Fiber," *J. Appl.*

- Sci. Environ. Manag.*, vol. 9(2), pp. 29–35, 2005.
- [19] D. Ghosh and K. G. Bhattacharyya, “Adsorption of methylene blue on kaolinite,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 20, no. 6, pp. 295–300, 2002.
- [20] Y. Huang, X. Zheng, S. Feng, Z. Guo, and S. Liang, “Enhancement of rhodamine B removal by modifying activated carbon developed from *Lythrum salicaria* L. with pyruvic acid,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 489, pp. 154–162, 2016.
- [21] E. Forgacs, T. Cserhádi, and G. Oros, “Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review,” *Environ. Int.*, vol. 30, no. 7, pp. 953–971, 2004.
- [22] C. R. Holkar, A. J. Jadhav, D. V. Pinjari, N. M. Mahamuni, and A. B. Pandit, “A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches,” *J. Environ. Manage.*, vol. 182, pp. 351–366, 2016.
- [23] A. Ahmad *et al.*, “Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 39, pp. 30801–30818, 2015.
- [24] Z. Aksu and S. Tezer, “Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*,” *Process Biochem.*, vol. 40, no. 3–4, pp. 1347–1361, 2005.
- [25] H. Tai-Lee, “Removal of reactive dyes from aqueous solution by different bacterial genera,” *Water Sci. Technol.*, vol. 34, no. 10, pp. 89–95, 1996.
- [26] G. Crini, “Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review,” *Bioresour. Technol.*, vol. 97, no. 9, pp. 1061–1085, 2006.
- [27] W. McCabe, J. Smith, and P. Harriott, *Unit Operations of Chemical Engineering*. McGraw-Hill Education, 2005.
- [28] R. Hazzaa and M. Hussein, “Adsorption of cationic dye from aqueous solution onto activated carbon prepared from olive stones,” *Environ. Technol. Innov.*, vol. 4, pp. 36–51, 2015.
- [29] S. Babel and T. A. Kurniawan, “Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 97, no. 1, pp. 219–243, 2003.
- [30] J. Xu *et al.*, “A 2D metal–organic framework for selective adsorptions on organic dyes,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 446, pp. 198–202, 2016.
- [31] Z. Hasan and S. H. Jhung, “Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): plausible mechanisms for selective adsorptions,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 283, pp. 329–339, 2015.
- [32] N. A. Khan and S. H. Jhung, “Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 285, pp. 11–23, 2015.
- [33] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, and K. S. W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Academic Press, 2014.
- [34] K. K. Gangu, S. Maddila, S. B. Mukkamala, and S. B. Jonnalagadda, “A review on contemporary Metal–Organic Framework materials,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 446, pp. 61–74, 2016.
- [35] Y. Liu, A. J. Howarth, N. A. Vermeulen, S.-Y. Moon, J. T. Hupp, and O. K. Farha, “Catalytic degradation of chemical warfare agents and their simulants by metal-organic frameworks,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 346, pp. 101–111, 2017.
- [36] X. Zhang *et al.*, “Based on a V-shaped In (III) metal–organic framework (MOF): Design, synthesis and characterization of diverse physical and chemical properties,” *Polyhedron*, vol. 134, pp. 207–214, 2017.
- [37] C. Li, Z. Xiong, J. Zhang, and C. Wu, “The Strengthening Role of the Amino Group in Metal – Organic Framework MIL-53 (Al) for Methylene Blue and Malachite Green Dye Adsorption,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 53, pp. 3414–3422,

- 2015.
- [38] E. Yilmaz, E. Sert, and F. S. Atalay, "Synthesis, characterization of a metal organic framework: MIL-53 (Fe) and adsorption mechanisms of methyl red onto MIL-53 (Fe)," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 65, pp. 323–330, 2016.
- [39] E. A. Vlasova, N. K. Shalunova, A. S. Makarova, E. V Kudrik, and S. V Makarov, "Metal-organic frameworks based on terephthalic acid: Sorbents of organic dyes," *Russ. J. Appl. Chem.*, vol. 87, no. 8, pp. 1065–1069, 2014.
- [40] E. Haque, J. W. Jun, and S. H. Jhung, "Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235)," *J. Hazard. Mater.*, vol. 185, no. 1, pp. 507–511, 2011.
- [41] X. Li, W. Guo, Z. Liu, R. Wang, and H. Liu, "Fe-based MOFs for efficient adsorption and degradation of acid orange 7 in aqueous solution via persulfate activation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 369, pp. 130–136, 2016.
- [42] S. E. Moradi *et al.*, "Removal of congo red from aqueous solution by its sorption onto the metal organic framework MIL-100 (Fe): equilibrium , kinetic and thermodynamic studies," *Desalin. Water Treat.*, vol. 56, no. 3, pp. 710–722, 2015.
- [43] E. Haque *et al.*, "Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution with metal-organic frameworks, porous chromium-benzenedicarboxylates," *J. Hazard. Mater.*, vol. 181, no. 1, pp. 535–542, 2010.
- [44] K. Y. A. Lin and H. A. Chang, "Ultra-high adsorption capacity of zeolitic imidazole framework-67 (ZIF-67) for removal of malachite green from water," *Chemosphere*, vol. 139, pp. 624–631, 2015.
- [45] J. Yang, R. Shi, P. Zhou, Q. Qiu, and H. Li, "Asymmetric Schiff bases derived from diaminomaleonitrile and their metal complexes," *J. Mol. Struct.*, vol. 1106, pp. 242–258, 2016.
- [46] S. Aryanejad, G. Bagherzade, and A. Farrokhi, "A nanoscale Cu-metal organic framework with Schiff base ligand : Synthesis , characterization and investigation catalytic activity in the oxidation of alcohols," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 81, pp. 37–42, 2017.
- [47] J. Silvestre-Albero, A. Silvestre-Albero, M. E. Casco, and F. Rodriguez-Reinoso, "Retos actuales para la captura y almacenamiento de CO₂," *An. la Real Soc. Española Química*, vol. 110, pp. 30–34, 2014.
- [48] C. J. Geankoplis, *Transport Processes and Separation Process Principles (Includes Unit Operations)*, 4th ed. Pearson Education, 2003.
- [49] C. C. Leng and N. G. Pinto, "An investigation of the mechanisms of chemical regeneration of activated carbon," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 35, no. 6, pp. 2024–2031, 1996.
- [50] W. Zhang, Z. Y. Wu, H. L. Jiang, and S. H. Yu, "Nanowire-directed templating synthesis of metal-organic framework nanofibers and their derived porous doped carbon nanofibers for enhanced electrocatalysis," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 41, pp. 14385–14388, 2014.
- [51] A. Aijaz, N. Fujiwara, and Q. Xu, "From metal-organic framework to nitrogen-decorated nanoporous carbons: high CO₂ uptake and efficient catalytic oxygen reduction," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 19, pp. 6790–6793, 2014.
- [52] G. Zhang *et al.*, "One-step conversion from metal-organic frameworks to Co₃O₄@N-doped carbon nanocomposites towards highly efficient oxygen reduction catalysts," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 22, pp. 8184–8189, 2014.
- [53] J.-K. Sun and Q. Xu, "From metal-organic framework to carbon: toward controlled hierarchical pore structures via a double-template approach," *Chem.*

- Commun.*, vol. 50, no. 88, pp. 13502–13505, 2014.
- [54] K.-Y. A. Lin, H.-A. Chang, and R.-C. Chen, “MOF-derived magnetic carbonaceous nanocomposite as a heterogeneous catalyst to activate oxone for decolorization of Rhodamine B in water,” *Chemosphere*, vol. 130, pp. 66–72, 2015.
- [55] L. Chang, J. Li, X. Duan, and W. Liu, “Porous carbon derived from Metal-organic framework (MOF) for capacitive deionization electrode,” *Electrochim. Acta*, vol. 176, pp. 956–964, 2015.
- [56] Z. Xiu *et al.*, “MOF-derived mesoporous anatase TiO₂ as anode material for lithium-ion batteries with high rate capability and long cycle stability,” *J. Alloys Compd.*, vol. 674, pp. 174–178, 2016.
- [57] Y. Liu, J. Xu, and S. Liu, “Porous carbon nanosheets derived from Al-based MOFs for supercapacitors,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 236, pp. 94–99, 2016.
- [58] C. Wei *et al.*, “Metal organic framework-derived anthill-like Cu@carbon nanocomposites for nonenzymatic glucose sensor,” *Anal. Methods*, vol. 6, no. 5, pp. 1550–1557, 2014.
- [59] J. Shen *et al.*, “Hollow ZIFs-derived nanoporous carbon for efficient capacitive deionization,” *Electrochim. Acta*, vol. 273, pp. 34–42, 2018.
- [60] I. T. Kim, S. Shin, and M. W. Shin, “Development of 3D interconnected carbon materials derived from Zn-MOF-74@ carbon nanofiber web as an efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction,” *Carbon N. Y.*, vol. 135, pp. 35–43, 2018.
- [61] N. O. M. NOM, “014-ECOL-1993,” *Que Establ. los Límites máximos Permis. Contam. en las descargas aguas residuales a cuerpos Recept. provenientes la Ind. Text.*, 1993.
- [62] K. N. Lazarou, A. Savvidou, C. P. Raptopoulou, and V. Psycharis, “3D supramolecular networks based on hydroxyl-rich Schiff-base,” *Polyhedron*, vol. 152, pp. 125–137, 2018.
- [63] V. P. Radha, S. J. Kirubavathy, and S. Chitra, “Synthesis , characterization and biological investigations of novel Schiff base ligands containing imidazoline moiety and their Co (II) and Cu (II) complexes,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1165, pp. 246–258, 2018.
- [64] D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, *Principles of instrumental analysis*. Thomson Brooks/Cole, 2007.
- [65] P. Y. Bruice, *Organic Chemistry, 2006*. Prentice Hall, 2006.
- [66] L. G. Wade and J. W. Simek, *Organic Chemistry*. Pearson Education, 2016.
- [67] J. W. Robinson, E. S. Frame, and G. M. Frame II, *Undergraduate instrumental analysis*. CRC Press, 2014.
- [68] J. R. Ferraro, *Introductory raman spectroscopy*. Academic press, 2003.
- [69] D. R. Askeland, F. Haddleton, P. Green, and H. Robertson, *The Science and Engineering of Materials*. Springer US, 2013.
- [70] 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.
- [71] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, “The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, no. 1, pp. 373–380, 1951.
- [72] H. Huang, C. Zhong, and Y. Zhou, “Synthesis and luminescent properties of polymeric metal complexes containing bis (8-hydroxyquinoline) group,” *Eur. Polym. J.*, vol. 44, no. 9, pp. 2944–2950, 2008.
- [73] A. R. Surrey, “Reimer-Tiemann Reaction,” in *Name Reactions in Organic*

- Chemistry (Second Edition)*, Second Edi., A. R. Surrey, Ed. Academic Press, 1961, pp. 203–205.
- [74] K. Y. Foo and B. H. Hameed, "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems," *Chem. Eng. J.*, vol. 16, 2010.
- [75] A. Goswami, A. K. Singh, and B. Venkataramani, "8-Hydroxyquinoline anchored to silica gel via new moderate size linker: synthesis and applications as a metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometric determination," *Talanta*, vol. 60, no. 6, pp. 1141–1154, 2003.
- [76] M. Mesbah, T. Douadi, F. Sahli, and S. Boukazoula, "Synthesis , characterization , spectroscopic studies and antimicrobial activity of three new Schiff bases derived from Heterocyclic moiety," *J. Mol. Struct.*, vol. 1151, 2018.
- [77] L. Xiao *et al.*, "Novel polymeric metal complexes as dye sensitizers for Dye-sensitized solar cells based on poly thiophene containing complexes of 8-hydroxyquinoline with Zn(II),Cu(II) and Eu(III) in the side chain," *Tetrahedron*, vol. 66, no. 15, pp. 2835–2842, 2010.
- [78] D. Moreno, V. Daier, C. Palopoli, J. Tuchagues, and S. Signorella, "Synthesis , characterization and antioxidant activity of water soluble Mn III complexes of sulphonato-substituted Schiff base ligands," *J. Inorg. Biochem.*, vol. 104, no. 5, pp. 496–502, 2010.
- [79] S. Geranmayeh, A. Abbasi, M. Y. Skripkin, and A. Badiiei, "A novel 2D zinc metal-organic framework: Synthesis, structural characterization and vibrational spectroscopic studies," *Polyhedron*, vol. 45, no. 1, pp. 204–212, 2012.
- [80] G. Zou *et al.*, "Cube-shaped Porous Carbon Derived from MOF-5 as Advanced Material for Sodium-Ion Batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 196, pp. 413–421, 2016.
- [81] P. Tyagi, S. Chandra, B. S. Saraswat, and D. Sharma, "Design, spectral characterization, DFT and biological studies of transition metal complexes of Schiff base derived from 2-aminobenzamide, pyrrole and furan aldehyde," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 143, pp. 1–11, 2015.
- [82] S. Lin *et al.*, "Adsorption behavior of metal-organic frameworks for methylene blue from aqueous solution," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 193, pp. 27–34, 2014.
- [83] T. Shen, J. Luo, S. Zhang, and X. Luo, "Hierarchically mesostructured MIL-101 metal-organic frameworks with different mineralizing agents for adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 2, pp. 1372–1383, 2015.
- [84] E. Haque, V. Lo, A. I. Minett, A. T. Harris, and T. L. Church, "Dichotomous adsorption behaviour of dyes on an amino-functionalised metal–organic framework, amino-MIL-101(Al)," *J. Mater. Chem. A*, vol. 101, pp. 193–203, 2014.
- [85] M. Oveisi, M. A. Asli, and N. M. Mahmoodi, "MIL-Ti metal-organic frameworks (MOFs) nanomaterials as superior adsorbents: Synthesis and ultrasound-aided dye adsorption from multicomponent wastewater systems," *J. Hazard. Mater.*, vol. 347, pp. 123–140, 2018.
- [86] Y. Bulut and H. Aydin, "A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells," *Desalination*, vol. 194, no. 1–3, pp. 259–267, 2006.
- [87] B. H. Hameed and A. A. Ahmad, "Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass," *J. Hazard. Mater.*, vol. 164, no. 2–3, pp. 870–875, 2009.
- [88] J. Yener, T. Kopac, G. Dogu, and T. Dogu, "Dynamic analysis of sorption of Methylene Blue dye on granular and powdered activated carbon," *Chem. Eng. J.*, vol. 144, no. 3, pp. 400–406, 2008.

- [89] P. S. Kumar, S. Ramalingam, and K. Sathishkumar, "Removal of methylene blue dye from aqueous solution by activated carbon prepared from cashew nut shell as a new low-cost adsorbent," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 28, no. 1, pp. 149–155, 2011.
- [90] Y. Li, K. Zhou, M. He, and J. Yao, "Microporous and Mesoporous Materials Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 using mixed-base and their dye adsorption," vol. 234, pp. 287–292, 2016.
- [91] H. Guo, F. Lin, J. Chen, F. Li, and W. Weng, "Metal – organic framework MIL-125 (Ti) for efficient adsorptive removal of Rhodamine B from aqueous solution," no. August, 2014.
- [92] Q. He, Q. Chen, M. Lü, and X. Liu, "Adsorption Behavior of Rhodamine B on UiO-66," *CJCHE*, vol. 22, no. 11–12, pp. 1285–1290, 2014.
- [93] M. V Sureshkumar and C. Namasivayam, "Adsorption behavior of Direct Red 12B and Rhodamine B from water onto surfactant-modified coconut coir pith," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 317, pp. 277–283, 2008.
- [94] J. Yu, B. Li, X. Sun, Y. Jun, and R. Chi, "Adsorption of methylene blue and rhodamine B on baker ' s yeast and photocatalytic regeneration of the biosorbent," vol. 45, pp. 145–151, 2009.
- [95] C. Namasivayam, R. Radhika, and S. Suba, "Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: Coir pith," *Waste Manag.*, vol. 21, no. 4, pp. 381–387, 2001.
- [96] K. Kadirvelu, "Activated carbon from industrial solid waste as an adsorbent for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution : Kinetic and equilibrium studies," vol. 60, pp. 1009–1017, 2005.
- [97] M. Loredó-Cancino, E. Soto-Regalado, F. J. Cerino-Córdova, R. B. García-Reyes, A. M. García-León, and M. T. Garza-González, "Determining optimal conditions to produce activated carbon from barley husks using single or dual optimization," *J. Environ. Manage.*, vol. 125, pp. 117–125, 2013.
- [98] C. V Sepúlveda-Cervantes, E. Soto-Regalado, P. Rivas-García, M. Loredó-Cancino, F. dJ Cerino-Córdova, and R. B. García Reyes, "Technical-environmental optimisation of the activated carbon production of an agroindustrial waste by means response surface and life cycle assessment," *Waste Manag. Res.*, vol. 36, no. 2, pp. 121–130, 2018.
- [99] D. Loya-González *et al.*, "Optimal activated carbon production from corn pericarp: A life cycle assessment approach," *J. Clean. Prod.*, vol. 219, pp. 316–325, 2019.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Oscar Omar Piñón Niño

Candidato para el Grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Procesos
Sustentables

Tesis: Síntesis de un nuevo armazón organometálico de zinc con potencial
aplicación en la adsorción de colorantes y producción de carbón por el
método de plantilla suave

EDAD: 25 Años

Campo de Estudio: Ciencias Químicas

Biografía:

Datos personales: Nacido en Monterrey, Nuevo León. Hijo de Vicente de Paul
Piñón Niño y Ma. Gloria Niño Monsivais.

Educación: Egresado de la Universidad Autónoma de Nuevo León. Grado
obtenido: Ingeniero Químico en 2015.

Experiencia profesional: Prácticas profesionales (Departamento Ingeniería) en
VIAKEM (Antes PYOSA) planta San Nicolás. Supervisor de producción en
Pinturas Berel, Santa Catarina Nuevo León. Docente de preparatoria en
Universidad del Valle de México Campus Cumbres y Colegio de Bachilleres
Militarizado "General Mariano Escobedo" Unidad San Bernabé.