



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN
DE UNA MEMBRANA DE BIOMOF BASADO EN
ADENINA Y ÁCIDO TRIMÉSICO PARA SU FUTURA
APLICACIÓN EN ADSORCIÓN Y SEPARACIÓN DE
GASES”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

OSCAR URIEL GÓMEZ JUÁREZ

ASESORES:

DRA. MARÍA FERNANDA BALLESTEROS RIVAS

DR. VICTOR VARELA GUERRERO

TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO

NOVIEMBRE 2017

***Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor, la electricidad
y la energía atómica: la voluntad.***

Albert Einstein

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a la Dra. María Fernanda Ballesteros Rivas por el apoyo, la atención, la paciencia y la ayuda brindada para la realización de este trabajo. De igual forma por ser esa puerta que se abrió cuando estaba perdido y no sabía cómo empezar la tesis. Le estaré eternamente agradecido por eso.

También le doy gracias al Dr. Víctor Varela Guerrero que con mucho entusiasmo me ofreció formar parte de su equipo para este proyecto de la membrana. Aunque inicialmente empecé con una idea diferente para mi tesis, termine encantado con el tema. De igual forma me canalizó con la Dra. María Fernanda así que muchas gracias por todo.

Le doy gracias a mis compañeros de laboratorio por su paciencia, su amabilidad y su ayuda para responder a todas mis dudas y preguntas. De igual forma gracias por compartirme un ambiente en el que me sentí muy a gusto trabajado.

Gracias a los Doctores del laboratorio también por su paciencia para explicarme y resolver mis dudas.

Gracias a mi familia por su amor y su apoyo, por cuidarme y por insistirme en continuar y no desistir, por preocuparse, por sus consejos y por guiarme. Gracias por ser mi hogar y el lugar donde siempre me sentiré bienvenido y amado. Gracias por creer en mí.

Gracias a Dios, Universo, fuente creadora o de la forma a la que se le pueda llamar a esa fuerza o energía que forma el todo y conecta todo, por darme la salud, la energía y la vida para experimentar esta etapa de mi historia. Siempre he creído en eso que hay más allá de lo que veo. Gracias por guiarme.

[Escriba texto]

DEDICATORIAS

A mi Madre Susana Juárez Morales que estuvo presionándome sin cansancio para que terminara este trabajo. Has estado conmigo desde el inicio enseñándome todo lo que sabes y todo lo que he logrado hasta ahora ha sido resultado de tu guía. Has estado ahí puliéndome con todo el amor puro que una madre le puede dar a su hijo, me has enseñado a soñar en grande y tener ambiciones de llegar lejos, me has enseñado que hay un mundo que está esperando conocerme y ese es el mejor regalo que me has dado. Estaré eternamente agradecido por todo el amor, el apoyo, la ayuda y la enseñanza, pues de no ser por ti seguramente no hubiera sabido que camino recorrer en mi vida. Este trabajo es especialmente para ti, es tu obra. Ya puedes estar tranquila. Gracias por todo mami. Te Amo.

A mi Padre Joel Gómez Jiménez quien me enseñó que los “escenarios cambian”, quien me enseñó que a pesar de las adversidades tengo la energía de poder mantenerme de pie con el corazón en alto, con valor, con humildad y con fe. Gracias por tus enseñanzas a lo largo de mi vida, has sido pieza clave para pulirme y estaré eternamente agradecido por tu apoyo, tu ayuda, y tus palabras. Gracias pa. Te Amo

A mi familia paterna. A mis abuelos Héctor y Olga que me han dado su cariño y su amor, que me han dado palabras de reflexión, muchas gracias. A mi tío Chalu que me ha dado ratos de profunda reflexión con sus relatos de vida, gracias por eso. A mi tío David que es todo un personaje que admiro por su valor, su fuerza, su enorme sentido del humor y su sabiduría, gracias por los buenos momentos. A mis tíos Luis y Arlet que son como unos padres para mí, gracias por su apoyo, su fe, sus enseñanzas, su comprensión y su amor, gracias también por los buenos momentos. Muchas gracias familia los llevare en el corazón por siempre. Los Amo.

A mi familia materna. A mis abuelos Alfredo y Blanca por compartirme su cariño y su amor, por preocuparse por mí y darme muchos momentos para reflexionar de mi vida, gracias por su apoyo. A mi tío Benjamín que me ha demostrado ser un ejemplo de fuerza de voluntad, algo que valoro mucho, y que me ha hecho reflexionar mucho; a mi tía Vero y mis primos Julio esteban, Vanessa y Mariana por ser una hermosa familia que sabe cómo salir adelante a pesar de las adversidades y a la memoria de Tito que no solo fue un gato sino también un primo para mí, que en paz descanse. A mi tío Pedro que me ha dado momentos de reflexión

[Escriba texto]

y diversión, gracias por eso. A mis tíos Alfredo y Mónica que me han compartido su cariño y con los que he pasado buenos momentos. A mi primo Jorge que ha sido todo un ejemplo de perseverancia, de valor, de actitud y de voluntad y con quien pasé momentos divertidos en mi infancia, gracias primo. A mi primo Alfredo que me ha demostrado valor, compromiso y voluntad y que también me dio momentos divertidos en la infancia. Gracias a todos familia por el cariño, el amor, el apoyo y los buenos momentos, los llevare en el corazón por siempre. Los Amo.

A mi amada Leslie Yazmín Mancilla González. Viniste a mover todo mi mundo, me has compartido de los momentos más maravillosos y hermosos que he tenido en mi vida y gracias a ti pude reencontrarme, tener el valor que necesitaba para vencer mis miedos y trabajar por mis sueños. Te amaré y te llevare en mi corazón por siempre. Gracias por todo hasta ahora. Te Amo.

INDICE

[Escriba texto]

Resumen	1
Abstract	2
Introducción	3
1. Antecedentes	5
1.1. Redes Metal Orgánicas	6
1.1.1. Características y Estructuras de los MOF	8
1.1.2. Propiedades de los MOF.....	11
1.1.2.1 Porosidad	11
1.1.2.2. Área Superficial	12
1.1.2.2.1. Teoría de Braunauer, Emmet y Teller	13
1.1.2.3. Interpenetración.....	14
1.1.2.4. Flexibilidad	14
1.1.3. Clases de Materiales Porosos.....	15
1.1.4. Síntesis de MOF	18
1.2. Membranas	19
1.2.1 Selectividad	21
1.2.2 Permeabilidad.....	23
1.2.3 Mecanismos de Separación de Gases.....	24
1.2.3.1 Mecanismo de Separación para Membranas no Porosos.....	25
1.2.3.2 Mecanismos de Separación para Membranas Porosas	26
1.2.4 Soportes	29
1.2.4.1 Tipos de Soportes	29
1.1. Membranas a base de MOF	31
1.3.1 Síntesis de Membranas de MOF.....	33
1.3.1.1 Crecimiento Continuo o In Situ	33
1.3.1.1.1 Crecimiento Continuo Capa por Capa.....	34
1.3.1.2 Crecimiento Secundario	36
1.4. Diferencia entre MOF y BIOMOF.....	37
2. Justificación	41
3. <u>Objetivos</u>	41
3.1 <u>Generales</u>	41
3.2 <u>Específicos</u>	41
4. <u>Hipótesis</u>	41

[Escriba texto]

5. Experimento.....	42
5.1 Síntesis de BioMOF.....	42
5.1.1. Caracterización de BioMOF	44
5.2 Síntesis de Membranas de BioMOF	45
5.2.1. Soporte	45
5.2.2. Síntesis de membrana	45
5.2.3. Caracterización de Membrana	47
5.2.3.1. Microscopio Óptico	47
5.2.3.2. Difracción de Rayos X en Polvos (PXRD).....	48
5.2.3.3. Microscopio Electrónico de Barrido.....	51
5.2.3.4. Espectroscopia Infrarroja	51
5.2.3.5. Permeabilidad de Gases	52
6. Resultados y Discusiones	57
6.1. Microscopio Óptico	57
6.2. Difracción de Rayos X	60
6.3. Microscopio Electrónico de Barrido	62
6.4. Espectroscopía Infrarroja.....	65
6.5. Análisis de Permeabilidad	67
7. Conclusiones	68
8. Referencias.....	71

Resumen

Las redes metal-orgánicas MOF (por sus siglas en inglés, Metal Organic Frameworks) tienen propiedades de porosidad y área superficial que han demostrado ser eficaces en la adsorción y separación de determinados gases principalmente CO₂. En esta tesis se sintetizó exitosamente una membrana de un nuevo BioMOF de Zinc basado en adenina y ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico (BTC) mejor conocido como ácido trimésico. El método de preparación de la membrana fue crecimiento secundario, se caracterizó por difracción de rayos X en polvos (PXRD), microscopía de barrido electrónico (SEM), espectroscopia infrarroja y además se realizó el análisis de permeación para los gases H₂, N₂, CO₂, propano y propeno. Los resultados mostraron una membrana bien integrada por cristales en la superficie con tamaños de aproximadamente 12.3 μm de largo. Los estudios de permeabilidad mostraron valores de adsorción de 2.71259 x 10⁻⁶ CO₂, 1.14109x10⁻⁵ H₂, 3.39432 x 10⁻⁶ N₂, 4.0095 x10⁻⁶ C₃H₈ y 3.4905 x10⁻⁶ C₃H₆ ($\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ s Pa}}$) lo que mostró que la membrana posee una selectividad de 4.21 para CO₂ respecto al hidrógeno. De manera paralela se sintetizó una membrana del ya reportado por Rosi BioMOF-1 para fines de comparación. Nuestra membrana presentó valores de permeación y selectividad similares a los del BioMOF-1 a pesar de tener un tamaño de poro menor (15 Å vs 30 Å) lo que se atribuye a los nitrógenos de adenina y oxígenos de carboxilatos no coordinados. Dado los resultados obtenidos, la membrana de BioMOF sintetizada se propone como un nuevo material híbrido poroso biocompatible de gran interés para su futura aplicación en adsorción y separación de gases desde una perspectiva ambiental y energética.

Abstract

Metal Organic Frameworks (MOF) have porosity and surface properties that have been shown to be effective in the adsorption and separation of certain gases principally CO₂. This thesis successfully synthesized a new BioMOF membrane based on adenine and benzene-1,3,5-tricarboxylic acid (BTC) better known as trimesic acid. The method of preparation for the membrane was secondary growth, characterized by x-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, Infrared spectroscopy and further analysis of permeation for H₂, N₂, CO₂, propane and propene. Results show a membrane successfully integrated by the crystals on the surface with sizes of 12.3 μm. Studies on permeation showed the membrane to possess a selectivity of 4.21 for CO₂ which it is 3.21 times larger in comparison to H₂. The adsorption values in $\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ s Pa}}$ for each gas where: CO₂ 2.71259 x 10⁻⁶, H₂ 1.14109x10⁻⁵, N₂ 3.39432 x 10⁻⁶, C₃H₈ 4.0095 x10⁻⁶ and C₃H₆ 3.4905 x10⁻⁶. Having a pore size of 15 Å, BioMOF membrane synthesized showed efficiency similar to other reported BioMOF with pore sizes of mayor magnitude. Given the results, BioMOF membrane synthesized is propoused as a new porous hybrid biocompatible material making it prominent for future applications in adsorption and separation of gases from an environmental and energy perspective.

Introducción

Hoy en día se habla de la creciente preocupación por el incremento en las emisiones de los gases del efecto invernadero causantes del calentamiento global y por ende de los efectos del cambio climático. Entre dichos efectos destacan el aumento de las inundaciones y las sequías, la reducción de la productividad agrícola en determinadas regiones y alteraciones en los sistemas naturales. Debido a dicha problemática se prevén impactos significativos en aspectos como las actividades productivas, la salud humana o determinados sectores financieros.

El Protocolo de Kioto contempla las emisiones de seis gases de efecto invernadero: dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O), hidrofluorocarbono (HFC), hidrocarburo perfluorado (PFC) y hexafluoruro de azufre (SF_6). Sin embargo Las emisiones de dióxido de carbono son las principales responsables del calentamiento del planeta y proceden de la utilización de energía y de la producción de combustibles fósiles.

Si bien desde el inicio de la revolución industrial el humano ha estado involucrado en el incremento de las cantidades de dióxido de carbono a la atmosfera de 280 a 360 ppm, aumentando un 31% el nivel en los últimos 250 años. El dióxido de carbono contribuye al 60 % de los gases del efecto invernadero. Los combustibles fósiles abarcan aproximadamente el 80 % de la demanda de energía mundial que produce CO_2 . . El incremento se debe a dos factores importantes: Por un lado las emisiones de la combustión de combustibles fósiles y el proceso industrial y por otro la emisión de CO_2 por el cambio en el uso del suelo. Por ende las investigaciones se encaminan hacia combustibles alternativos, captura y secuestro de carbono. [1]. La urgente necesidad por estrategias para reducir concentraciones atmosféricas de gases de efecto invernadero ha llevado a gobiernos nacionales e internacionales a establecer programas de colaboración como el Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC), la Comisión de las Naciones Unidas de Cambio Climático (UNFCCC) y la Iniciativa Global de Cambio Climático (GCCl). La IPCC estima

que las emisiones de CO₂ a la atmosfera pueden ser reducidas de un 80% a un 90% para una planta moderna convencional equipada con tecnología de captura y almacenamiento de carbono. [2, 3]

La captura y secuestro de CO₂ (CCS) consiste en la aplicación de métodos que sirvan para reducir las emisiones de CO₂. Dicha tecnología convencional para la captura a gran escala ha estado comercialmente disponible por 50 años y está enfocado en la separación de CO₂ de un flujo de gases por el uso de absorbentes de amina (depuradores) y enfriadores criogénicos [2]. El proceso más usado para purificar gas natural utiliza una solución acuosa de alcanamina para absorber selectivamente CO₂ y H₂S de corrientes de gas natural (Fig. 1) [3]. Sin embargo, dicho proceso requiere de una gran cantidad de energía además de varios pasos para la separación y recuperación de la solución. De igual forma el alto costo de la captura de CO₂, limita el desarrollo de esta tecnología.

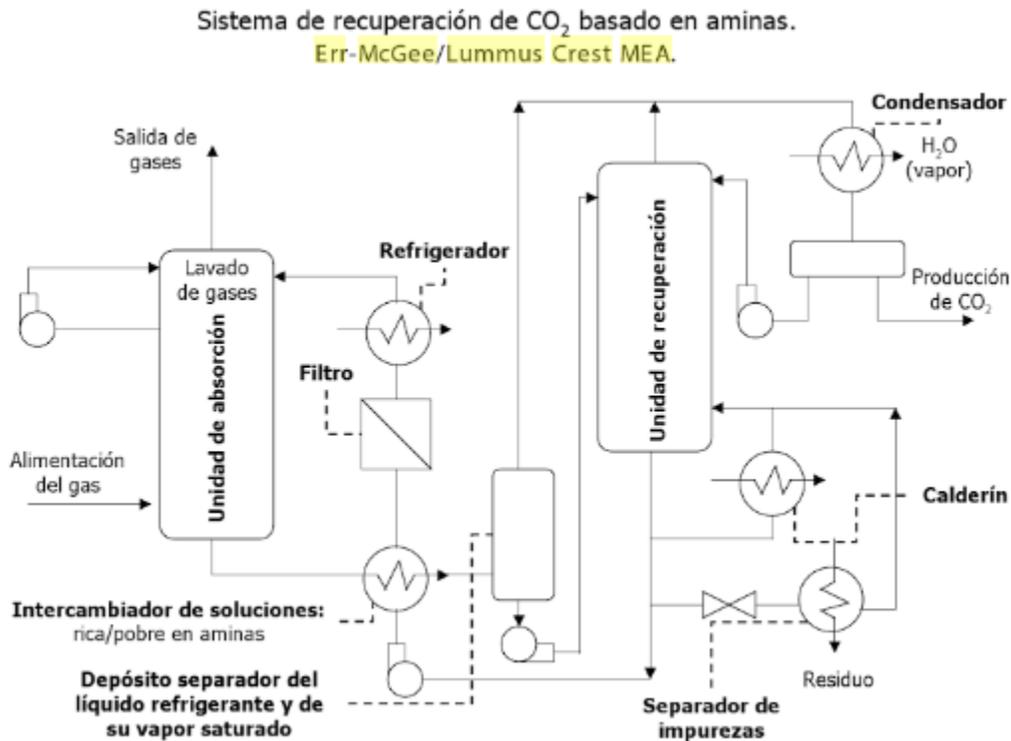


Fig.1. Diagrama de un sistema de absorción de CO₂. [4]

Varias propuestas se han realizado para separar CO₂ de otros gases como N₂ o CH₄ entre ellas, la adsorción en materiales sólidos se considera como una alternativa potencial para procesos amino-base por su bajo costo de energía y ausencia de corrosión. Este método depende del desarrollo de un adsorbente efectivo con alta estabilidad así como una alta capacidad de adsorción y selectividad por el CO₂. [5]

Dada la problemática ambiental que se vive actualmente por causa del incremento de las emisiones de CO₂ a la atmósfera y tomando en cuenta el alto costo de separación y almacenamiento del mismo, así como la gran demanda de energía para el proceso, el proyecto fue encaminado al desarrollo de una membrana de BioMOF para captura de CO₂. El método de síntesis se basa en un procedimiento llamado “Crecimiento secundario” que resultó ser eficaz en la preparación de una membrana bien integrada. Las técnicas de caracterización muestran la fase y composición de la membrana correcta y las pruebas de permeación muestran la viabilidad para la permeación de ciertos gases.

Aunado a esto se explican las ventajas y la importancia de utilizar una Biomolécula (parte esencial que caracteriza principalmente a un BioMOF) como ligante en vez de un ligante orgánico común considerando que las membranas de BioMOF siguen siendo un área todavía no altamente explorada en el mundo de la ciencia.

1. Antecedentes

1.1. Redes Metal Orgánicas

Los materiales porosos han demostrado ser prometedores en varias aplicaciones, tales como almacenamiento de gases, adsorción y separación de mezclas gas/vapor, catálisis selectiva, entre otros. Dichos materiales pueden ser tanto orgánicos como inorgánicos.

Probablemente el material poroso más conocido es el carbón activado con una gran área superficial y capacidades de adsorción aunque no posee estructuras ordenadas. A pesar de esto los materiales porosos de carbono tienen varios usos, incluyendo la separación y almacenamiento de gases, la purificación del agua y la recuperación y remoción de solvente [6]

Por otro lado los materiales porosos inorgánicos poseen estructuras altamente ordenadas. Por ejemplo, las estructuras de Zeolita se componen de unidades tetraédricas de $\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4$ unidas covalentemente por átomos de oxígeno para producir diferentes tipos de redes (Fig. 2). Dentro de los primeros retos de síntesis de materiales porosos fue la de emular estructuras como las zeolitas con centros metálicos de transición y ligantes orgánicos con la misma estabilidad y que a pesar de la remoción de las moléculas huésped de disolvente no colapsará la red. [7]

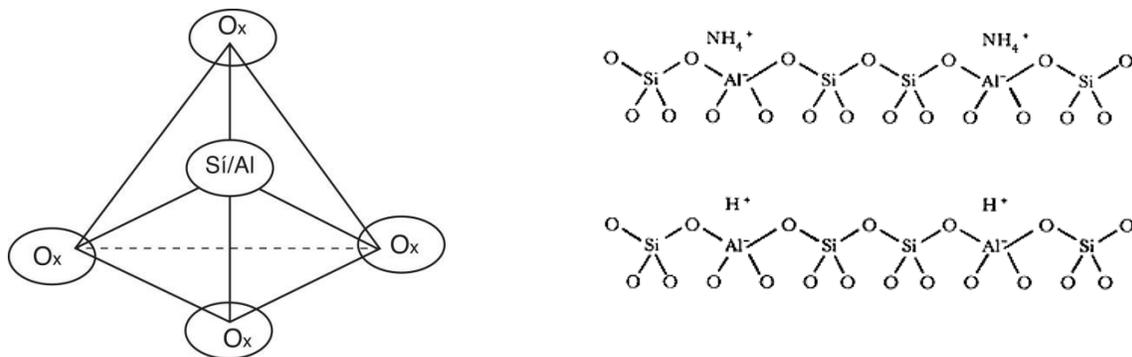


Fig. 2. Estructura de las Zeolitas

Las Redes Metal orgánicas también conocidas como Polímeros Porosos de Coordinación (PCPs) son estructuras que consisten por lo general de nodos Metálicos (iones simples o cúmulos de metales) unidos por ligantes orgánicos para formar unidades de construcción secundarias (SBU) y generar una red de coordinación uni, bi o tridimensional [9-11], que se destacan por ser porosas (Fig. 3).

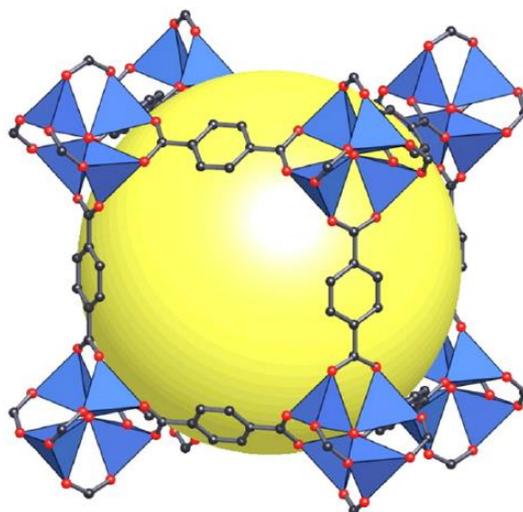


Fig. 3. Estructura de MOF-5. Red generada cuando cúmulos octaédricos de $Zn_4O(CO_2)_6$ (el núcleo de la estructura básica del acetato de zinc) son enlazados por medios de ejes ortogonales de Benceno formando una estructura cúbica. [12] [13]

Los ZIFs pertenecen a la familia de las Redes Metal Orgánicas por sus siglas en inglés (MOF). Las redes Zeolíticas de Imidazolatos (ZIF) consisten de estructuras tetraédricas de cationes metálicos de transición (M) tales como Co^{+2} y Zn^{+2} enlazados a ligantes base de imidazol (IM) por enlaces de coordinación. El ángulo de enlace de M-IM-M es similar al ángulo de Si-O-Si por lo que topológicamente los ZIFs son similares a las Zeolitas incluso en tamaños de área superficial (Fig. 4). [8]

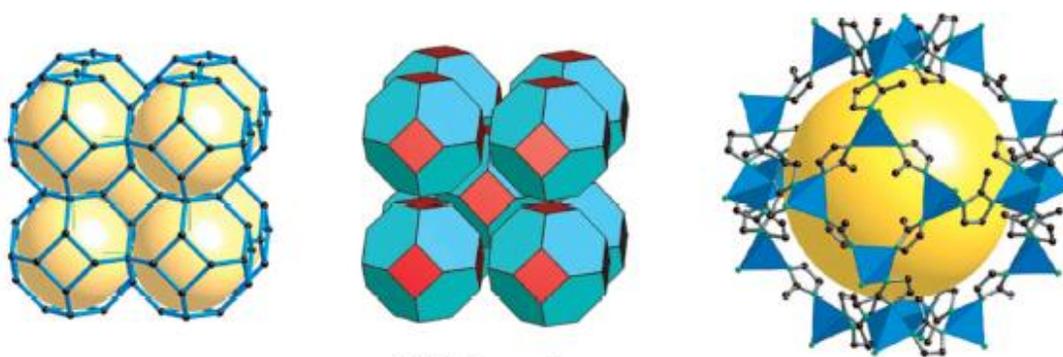
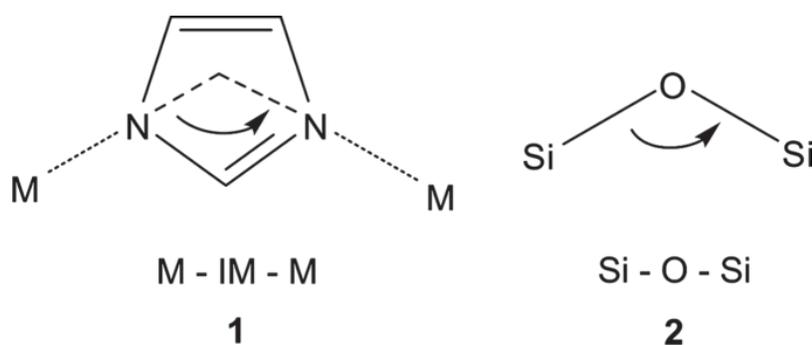


Fig. 4. Ángulos de enlace en Metal IMs (1) y Zeolitas (2) Estructura de ZIF-8

1.1.1. Características y Estructuras de los MOF

Los MOF se caracterizan por ser particularmente cristalinos, adquirir diferentes estructuras estables química y térmicamente. La selección de los ligantes orgánicos y centros metálicos permite generar una gran variedad de estructuras con diferente forma y tamaño de poro, pueden ser cuadráticas, con canales cilíndricos hexagonales, con poros amino y álcali funcionalizados, extra porosidad, entre otros (Fig. 5) [14]; además de tener diferentes propiedades químicas. Hoy en día el interés de los MOF radica en sus altas áreas superficiales (arriba de $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) porosidad permanente, poros modificables, estructura ordenada, alta estabilidad térmica, funcionalidad química ajustable, y su peculiar estructura cristalina, haciéndolos candidatos prometedores en su aplicación en

el almacenamiento de gases, adsorción y separación de mezclas gas/vapor, catálisis selectiva, entre otros. [2, 14].

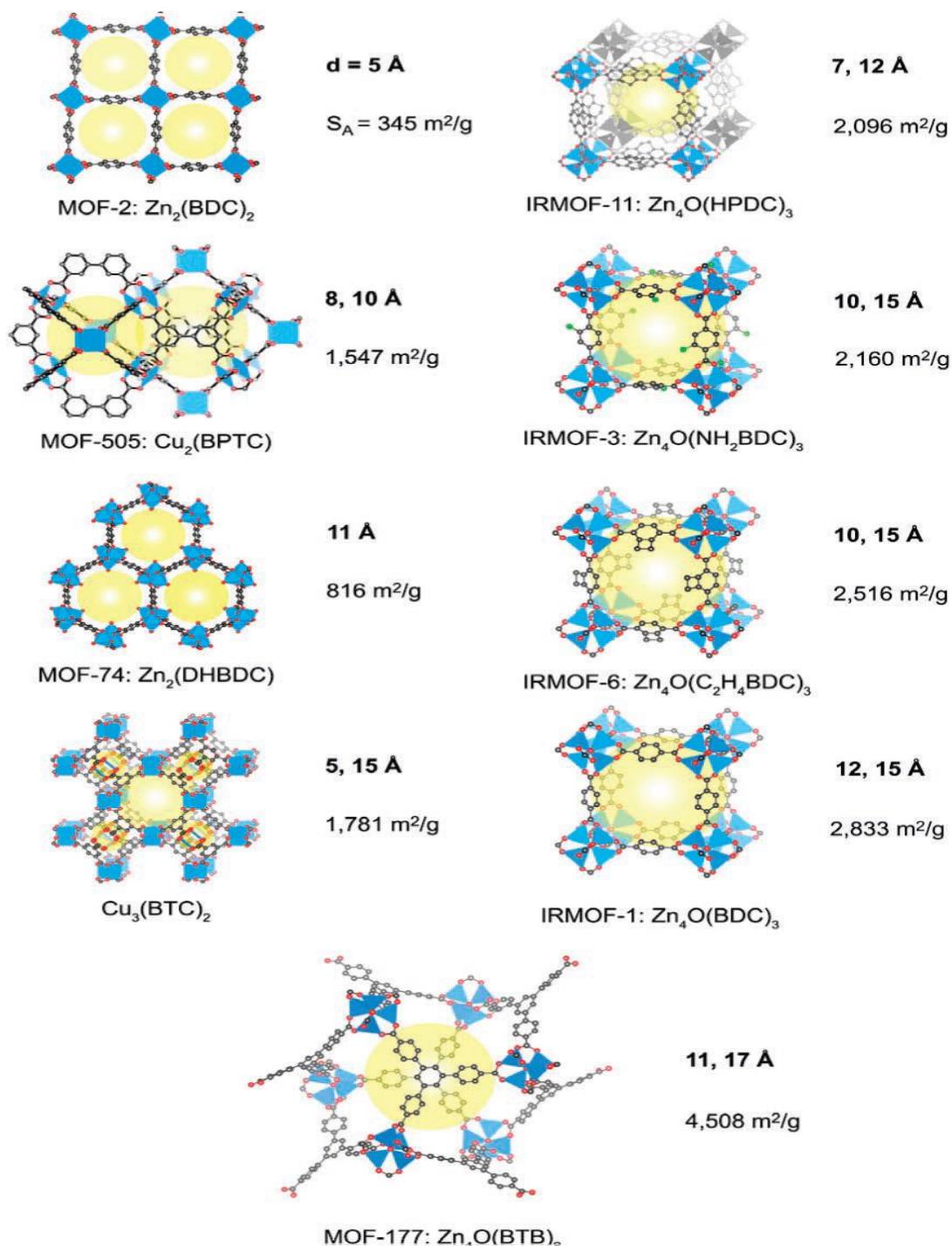


Fig. 5. Estructuras cristalinas de MOF examinadas para almacenamiento de CO_2 a temperatura ambiente. Se muestra la fórmula de la red, el tamaño de poro y el área superficial para cada MOF. [14].

La naturaleza monodispersa del ordenamiento cristalino de los microporos de los MOF ayuda a distinguirlos de otros sistemas de materiales porosos como los polímeros, silicas mesoporosas, carbonos, etc. Los nodos generalmente consisten de uno o más iones metálicos (Al^{+3} , Cr^{+3} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , etc.) Los cuales le dan la estructura al MOF y están unidos por medio de ligantes o grupos funcionales (carboxilato, piridilo, etc.), que determinan la distancia entre los nodos metálicos. (Fig. 6 y 7). De igual forma tienen la habilidad de modular sistemáticamente las dimensiones del poro y la química de la superficie. El área superficial alta es tal que tienen la capacidad de capturar CO_2 a presiones moderadas mayores de 10 bar en comparación con las zeolitas cuyas capacidades de almacenamiento se encuentran menores a 10 bar. Además, de la capacidad de adsorción, la selectividad es una propiedad para la separación de gases y es determinada por factores como el efecto de tamizado molecular, el equilibrio termodinámico y la cinética. [2].

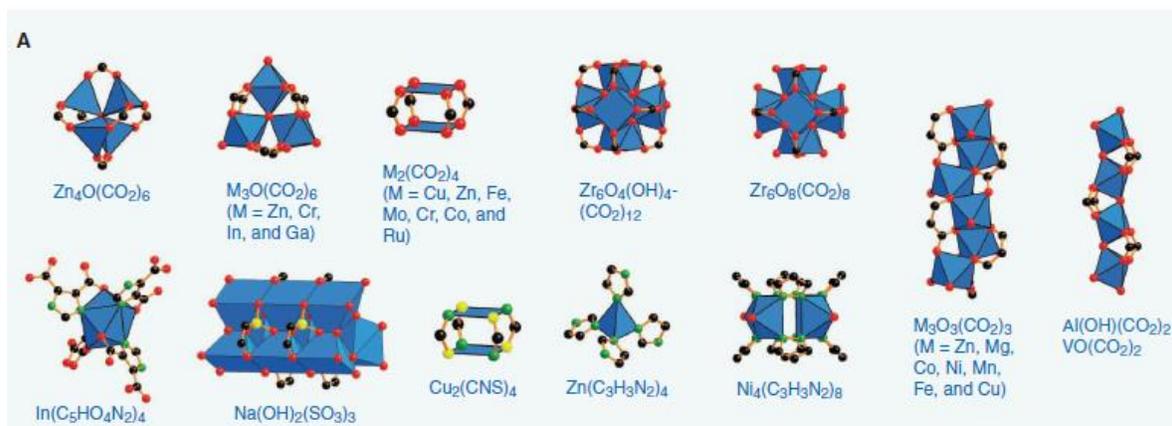


Fig. 6. Algunas Unidades de Construcción Secundarias Inorgánicas. Negro, C; Rojo, O; Verde, N; Amarillo, S; Morado, P; Verde ligero, Cl; Poliedro azul, Iones Metálicos. Se omiten átomos de hidrógeno para mayor claridad. [15].

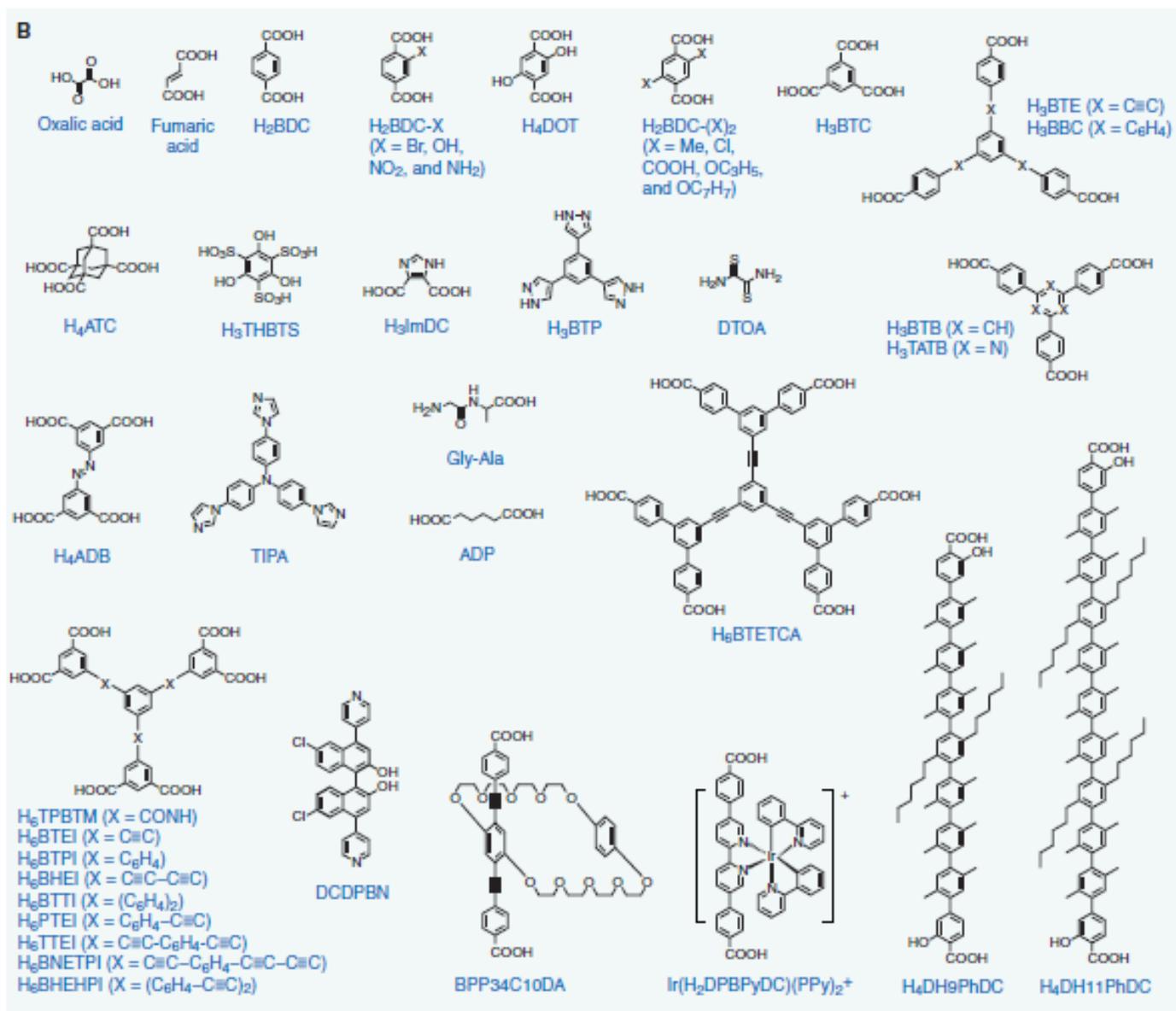


Fig. 7 Algunos Ligantes Orgánicos. [15].

Dada la versatilidad de la estructura y composición de los MOF hoy en día existen alrededor de 4,000 estructuras diferentes publicadas. [16]

1.1.2. Propiedades de los MOF

1.1.2.1 Porosidad

Los poros son los espacios vacíos formados para la captura de moléculas. Los mesoporos (con cavidades entre 20 y 500 Å) y macroporos (mayores a 500 Å) resultan ser ventajosos para la aplicación en catálisis, mientras que los microporos (menores a 20 Å) tienen una alta interacción entre las moléculas de gases y las paredes convirtiéndolos en buenos candidatos para la aplicación en almacenamiento y separación de gases o moléculas pequeñas [6]. La Fig. 8 muestra la porosidad de los MOFs comparados con las Zeolitas.

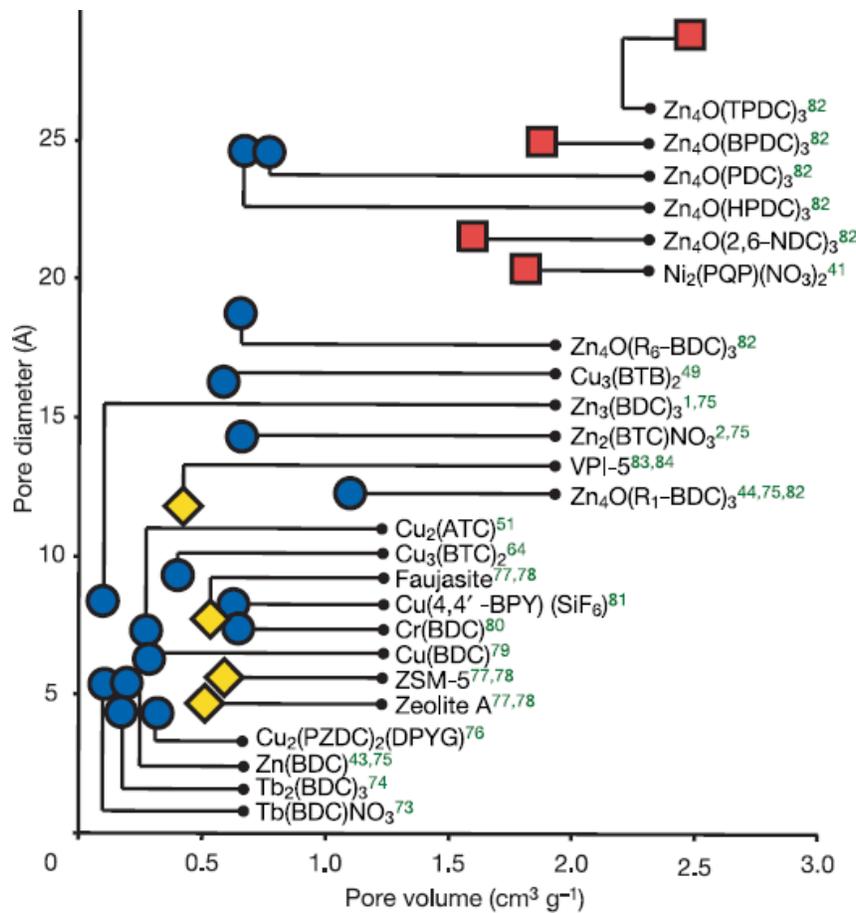


Fig. 8. Porosidad de los MOF comparadas a las Zeolitas. Círculos y cuadrados: Estructuras cristalinas de MOF; Diamantes: Zeolitas comunes. [17]

1.1.2.2. Área Superficial

La mayoría de los MOF presentan estructuras abiertas que pueden llegar a alcanzar áreas superficiales específicas, de acuerdo al método BET, de 6,240 m²g⁻¹ o volumen de poros de 3,60 cm³ (Fig. 9). [18]

Material	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g) ^a
IRMOF-1	3.362	1,23
MOF-74	950	0,39
MOF-177	4.500	1,07
MIL-53(Cr)	1.100	0,56
MIL-100	2.700	1,00
MIL-101	5.500	1,90
Mn-BTT	2.100	-
HKUST-1	1.239	0,62
RhoZMOF	615	0,47
SodMOF	361	0,25
MOF-210	6.240	3,60

Fig. 9. Algunos MOF con su volumen y área superficial BET. [18]

^aVolumen libre calculado a partir de la estructura cristalina

1.1.2.2.1. Teoría de Braunauer, Emmet y Teller

La teoría de Braunauer, Emmet y Teller (BET) explica la adsorción física de moléculas de gases en una superficie sólida y es la base para el análisis técnico de la medición del área superficial específica de materiales. [19]. Aunque en realidad no exista una presión a la cual la superficie de un material sea cubierta con exactitud por una monocapa física adsorbida de gas, la teoría de BET permite una determinación experimental del número de moléculas requeridas para formar una monocapa. Cabe destacar que dicha teoría solo aplica para sistemas de adsorción de multicapas y utiliza gases que no reaccionan con las superficies de los

materiales. Por otro lado la teoría cinética de adsorción de Langmuir explica la adsorción química de moléculas de gases en una superficie solida a sistemas aplicados de una monocapa donde las moléculas de gas reaccionan con la superficie del material. [20]

1.1.2.3. Interpenetración

La interpenetración consiste en que dos o más estructuras se encuentran físicamente entrecruzadas debido a un intercrecimiento de las redes (Fig. 10), sin que exista enlace químico alguno entre ellas y sin que exista un cambio aparente en la estructura del material. [18]

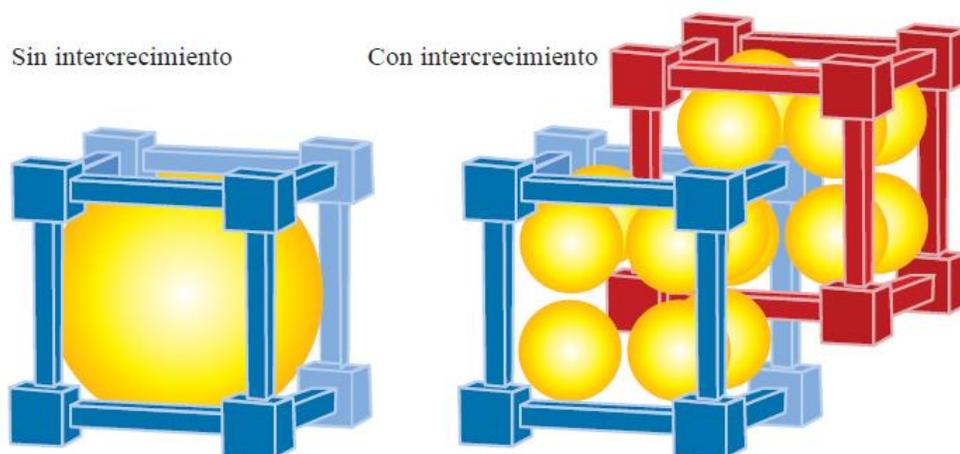


Fig. 10. Interpenetración de la estructura de un MOF [18]

Los efectos de la interpenetración aumentan la estabilidad térmica y mecánica del material y de igual forma crean poros pequeños que incrementan la energía de interacción del adsorbato o el rechazo de ciertas moléculas por su tamaño. [21]

1.1.2.4. Flexibilidad

Por otro lado algunos MOF presentan la propiedad de tener una estructura flexible. El así denominado fenómeno “breathing” confiere a este tipo de materiales la capacidad de hincharse y deshincharse de forma que la red puede sufrir considerables cambios estructurales reversibles por la presencia/ausencia de una molécula huésped. En el caso del material denominado MIL-53, la evacuación de las especies orgánicas retenidas durante el proceso de cristalización conduce a una expansión de la red. Sin embargo, al adsorber moléculas de agua a temperatura ambiente se reduce significativamente el volumen de su celda unidad debido a la contracción de los poros (Fig. 11). [22]

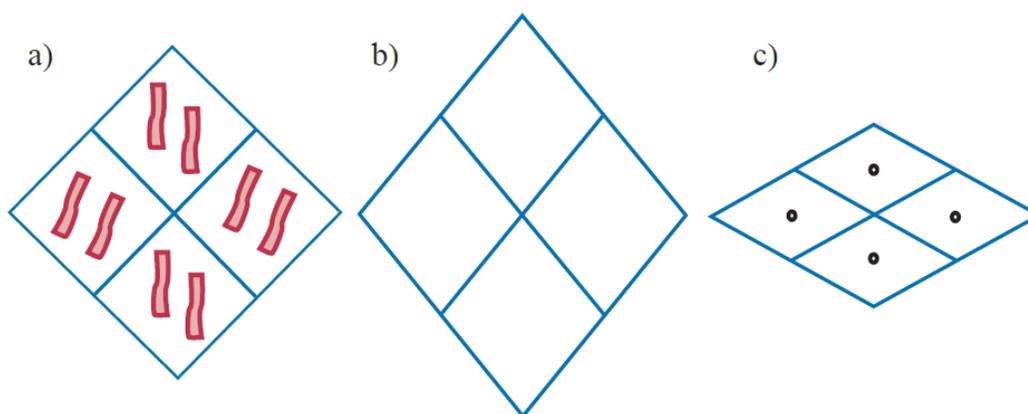


Fig. 11. Esquema del sistema de poros de: a) MIL-53 tras la síntesis; b) MIL-53 tras la evacuación; y c) MIL-53 con agua adsorbida. [18, 23, 24]

1.1.3. Clases de Materiales Porosos

Añadiendo a las Zeolitas y a los MOF existen más clases de materiales porosos cada uno con estructura y función diferentes (Fig. 12) [25]. Un material poroso debe cumplir con varios requerimientos tal como estabilidad (térmica, mecánica, hidrolítica, química fotolítica, etc.), procesamiento, facilidad de manejo, cinéticas de adsorción/desorción y comportamiento de transporte térmico. El uso de elementos o reactivos raros, caros o tóxicos tanto en el material como en la síntesis se deben evitar en la medida de lo posible.

	Zeolitas	Redes Metal Orgánicas	Redes Covalentes orgánicas	Polímeros Orgánicos Porosos	Solidos Moleculares Porosos
Porosidad	Micro poro o meso poro, distribuciones estrechas de tamaño de poro	Ultra poroso o meso poroso, distribuciones estrechas de tamaño de poro	Ultra poroso o meso poroso, distribuciones estrechas de tamaño de poro	Ultra poroso mayormente micro poroso, tamaños de poro más anchos	Ultra poroso o meso poroso
Cristalinidad	Típicamente alta, puede ser amorfa	Típicamente alta	Modestamente alta	Amorfa	Alta pero hay ejemplos amorfos también
Estabilidad	Estabilidad térmica excelente; puede ser sensible a ácidos y bases	De mala a buena; número creciente de MOF estables al agua	Boronatos generalmente pobres, iminas generalmente buenas	De buena a excelente especialmente hidrotérmica	Generalmente pobre aunque hay ejemplos aislados de estabilidad hidrotérmica
Modularidad /diversidad	Alta; estructuras nuevas pueden ser basadas en nuevos Zeotipos	Muy alta incluso para un solo ligante MOF o para MOFs multivariados	En principio alta; menos desarrollada que los MOF	Muy alta; múltiples ligantes	Cocristales posibles; no han sido extensamente ejemplificados
Procesamiento	Insoluble, pero para tecnologías de películas, compuestos y pellets son	Insoluble, aunque hay varios ejemplos recientes de compuestos y películas	Insoluble pero hay ejemplos de crecimiento de superficie	Procesamiento modesto a excepción de PIMs ¹ solubles	Soluble, para PIMs ¹¹ puede ser ventajoso o desventajoso dependiendo de la función

<p>Diseño</p> <p>Puntos únicos para venta</p> <p>Resumen</p>	bien desarrolladas				
	Excelente aunque el diseño de plantillas orgánicas puede ser un reto todavía	Excelente; principios isoreticulares de nodo/punto de enlaces de MOF son bien desarrollados	En principio es buena como para los MOF; la aproximación isoreticular es posible	Control de composición es buena; estructuras de control 3D presentan un mayor reto	La red aislada puede desarrollar funciones pero no existe en general una estrategia isoreticular
	Estabilidad; bajo costo, tecnología comercial probada	Control estructural y químico para diversos rangos de materiales	Propiedades electrónicas	Conjugación extendida para CMPs, solución-procesamiento para PIMs	Proceso de solución; propiedades físicas intrínsecas a la red
	Desarrolladas pero todavía con crecimiento de área activa; las zeolitas tienen una mayor importancia comercial	Campo establecido y altamente activo; todavía sin aplicaciones a larga escala	Menor desarrolladas que los MOF, promete aplicaciones orgánicas electrónicas	Crecimiento rápido en número; química diversa, aplicaciones comerciales para PIMs	Área nueva con algunos ejemplos, promete separaciones moleculares específicas.

(I) Polímeros de Microporosidad Intrínseca. (II) Polímeros Microporosos Conjugados.

Fig. 12. Varios tipos de materiales Porosos con sus características.

1.1.4. Síntesis de MOF

Los MOF son usualmente sintetizados combinando ligantes orgánicos y sales metálicas en reacciones solvotérmicas a temperaturas relativamente bajas (debajo de 300 ° C). El resultado de la red va a depender mucho de las características del ligante como el ángulo de enlace, longitud del ligante, volumen, quiralidad, etc. Adicional a esto los iones metálicos tienen cierta tendencia a adoptar distintos tipos de geometrías lo cual también influye en la estructura del MOF.

Los reactivos son mezclados en solventes polares con puntos de ebullición altos como el agua, dimetil sulfoxidos, dialquil formamidas o acetonitrilo. Los parámetros más importantes de la síntesis solvotérmica de los MOF son la temperatura, las concentraciones de las sales de los metales y los ligantes, el grado de solubilidad de los reactivos en el solvente y el pH de la solución. [6].

Además del mencionado método estándar, existen otro tipo de métodos sintéticos descritos en la literatura que incluye la mezcla de solventes no miscibles [26], una ruta electroquímica [27], una aproximación de alta tasa de rendimiento [28], entre otros. Una de las alternativas más prometedoras es la irradiación por microondas que permite el acceso a un amplio rango de temperaturas y puede ser usada para acortar el tiempo de cristalización mientras se controla la morfología de la red y la distribución del tamaño de partícula [29-31]. Una desventaja de este método es la falta de información de cristales lo suficientemente largos para obtener buenos datos de la estructura. [6].

1.2. Membranas

El funcionamiento de una membrana cualquiera se puede comparar al de un filtro: es una barrera que permite el flujo de algunos componentes de una corriente. La corriente que contiene los componentes que pasan a través de la membrana es llamado permeado y la corriente que contiene los componentes que no se permearon se llama corriente de retención (Fig. 13). [32]

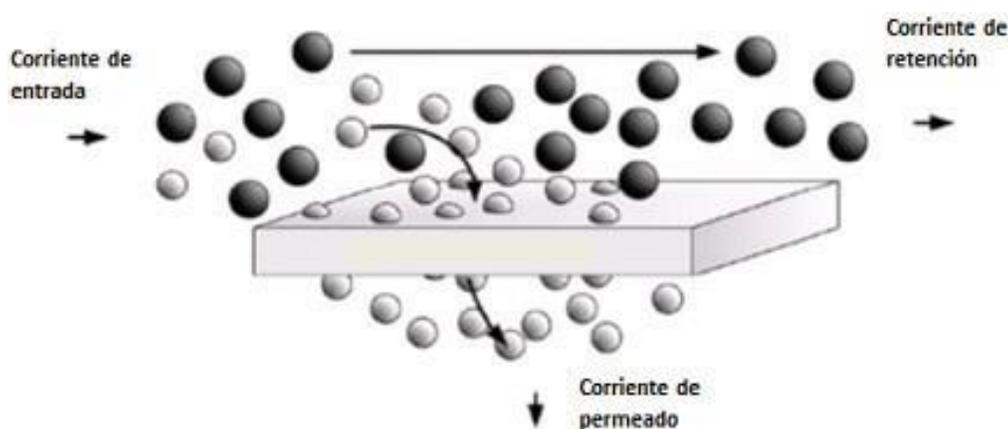


Fig. 13. Esquema de una membrana [32]

Las membranas se clasifican por su naturaleza en dos tipos (Fig. 14): inorgánicas y orgánicas o poliméricas. Las membranas inorgánicas pueden ser metálicas o cerámicas. Las de tipo orgánico son las más utilizadas y se dividen por su estructura en porosas y densas o no porosas. Las membranas porosas efectúan una separación basada en el tamaño y distribución de los poros. Las membranas densas se consideran membranas no porosas ya que el tamaño de poro es extremadamente pequeño y sus propiedades de separación dependen mucho de las interacciones de la matriz polimérica y el componente a separar.[33]

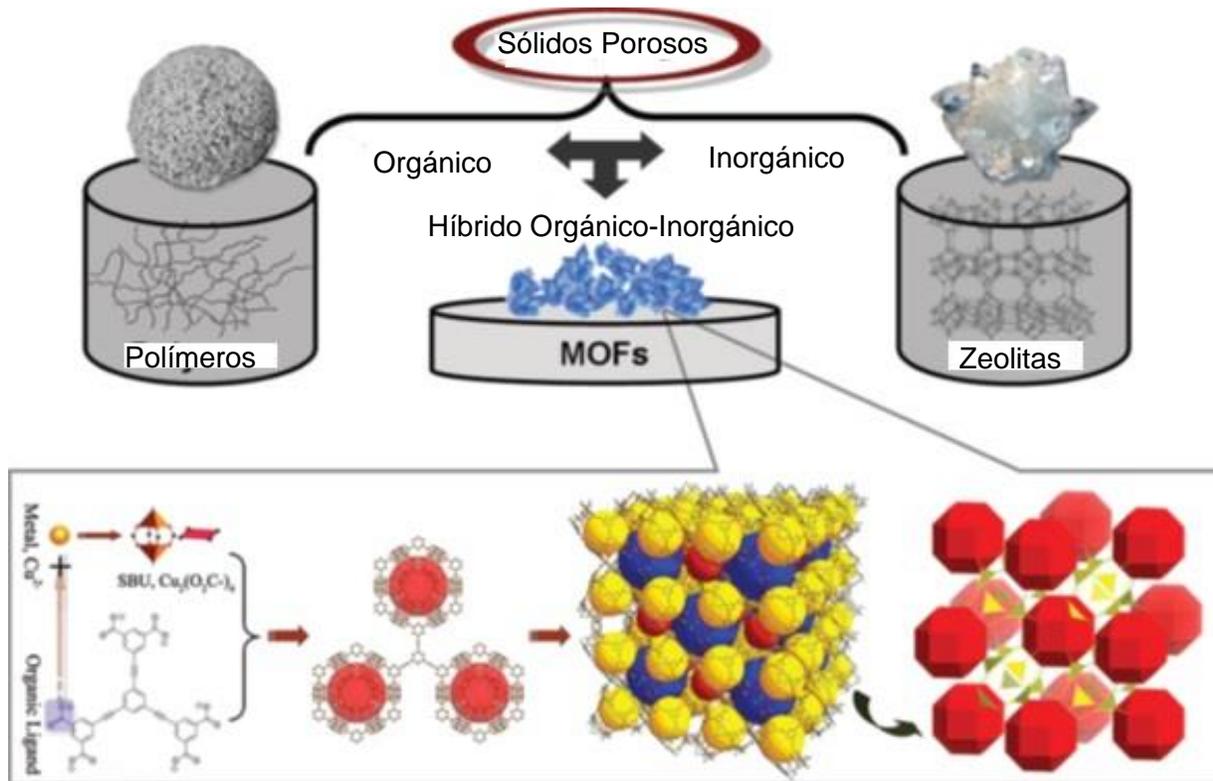


Fig.14. Representación general de la clasificación de sólidos porosos. (En la parte superior, polímeros para sólidos orgánicos porosos, Zeolitas para sólidos inorgánicos porosos y MOFs para sólidos porosos híbridos orgánico-inorgánico) y un proceso de construcción de un MOF (Parte Inferior). [34]

La separación mediante el uso de membranas se puede definir de manera sencilla como la separación mediante una interface entre dos fases (gaseosas o líquidas).

En el caso de la separación de mezclas gaseosas, las membranas han sido utilizadas empleando la distinta capacidad de difusión de los compuestos a través de la fase sólida. [35]

Las membranas poliméricas son de gran interés para la separación de gases debido a sus bajos costos de operación, fácil proceso, y efectividad ambiental. No obstante dichas membranas sufren de una descompensación entre la permeabilidad y la

selectividad, análisis conocido como Robeson's upper bound. [36]. Dicho análisis establece que los parámetros clave para la separación de gases son la permeabilidad de un componente específico de la mezcla gaseosa y el factor de separación. Estos parámetros se descompensan ya que el factor de separación decrece cuando incrementa la permeabilidad del componente de gas más permeable. Esta relación de descompensación parece estar ligada a una relación de enlaces superficiales donde el logaritmo del factor de separación contra el logaritmo de la mayor permeabilidad del gas establece un límite para alcanzar el resultado deseado de un factor de separación alto combinado con una alta permeabilidad para membranas poliméricas. [37]. En contraste las membranas inorgánicas poseen alta permeabilidad y selectividad pero su funcionalidad es baja. No obstante las membranas híbridas orgánicas-inorgánicas combinan la buena procesabilidad de los polímeros con el excelente desempeño de separación de gases de materiales inorgánicos; de ahí que los MOFs sean candidatos a incorporarse en membranas.

La eficiencia de una membrana para la separación de gases es evaluada por dos factores: la permeabilidad (Flujo o Flux) y la selectividad. El Flujo (J) es la cantidad de masa o moles de un gas que permea a través de la membrana por unidad de tiempo y área de superficie. El coeficiente de permeabilidad (p), es la expresión cuantitativa de una medida específica de un gas moviéndose a través de una membrana; y la selectividad (α), es la habilidad de separar un componente de una corriente de gas mediante una membrana. [38]

1.2.1 Selectividad

La selectividad es la capacidad de la membrana para presentar una mayor afinidad a ciertos gases y depende únicamente de la naturaleza del sistema gas-membrana, y la temperatura. Se pueden obtener elevadas selectividades cuando el tamaño del soluto es grande en relación con el tamaño de poro de la membrana

La selectividad de una membrana con respecto a una mezcla es expresada generalmente por uno de dos parámetros; la retención (R) o el factor de separación (α). Para mezclas de diluciones acuosas, que consisten de un solvente

(regularmente agua) y un soluto, es más conveniente expresar la selectividad en términos de la retención del soluto. El soluto es parcialmente o completamente retenido mientras que las moléculas del solvente (agua) pasan libremente a través de la membrana.

La retención está dada por

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f} = 1 - \frac{C_p}{C_f}$$

Donde C_f es la concentración de soluto en la alimentación y C_p es la concentración de soluto en el permeado. Ya que R es un parámetro adimensional, no depende de las unidades en las que se exprese la concentración. El valor de R varía entre 100 % (retención completa del soluto; en caso de que se tenga una membrana semipermeable “ideal”) y 0% (solute y solvente pasan a través de la membrana libremente).

La selectividad de una membrana de una mezcla de gases y una mezcla de líquidos orgánicos se expresa regularmente en términos del factor de separación α . Para una mezcla que consiste de los componentes A y B el factor de selectividad $\alpha_{A/B}$ está dado por

$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B}$$

Donde y_A y y_B son las concentraciones de los componentes A y B en el permeado y x_A y x_B son las concentraciones de los componentes en la alimentación. Las concentraciones pueden ser expresadas ya sea en concentración de masa (c_i) o en concentración molar (n_i).

La selectividad α se escoge de tal forma que su valor sea mayor que la unidad. Si el rango de permeación de un componente A a través de la membrana es mayor que el del componente B, el factor de separación se denota como $\alpha_{A/B}$, si el componente B tiene mayor preferencia a la permeación el factor se denota como $\alpha_{B/A}$. Si $\alpha_{A/B}=\alpha_{B/A}=1$ no ocurre la separación. [39, 40]

1.2.2 Permeabilidad

Entre los procesos a base de membranas, la permeación es el proceso utilizado para separar distintos compuestos en fase gas (por ejemplo gases contaminantes como los COV del aire). Este proceso opera bajo la aplicación de una fuerza motriz entre ambos lados de la membrana (gradiente de concentración o de presión). Se dice que un compuesto permea selectivamente una membrana cuando tiene la capacidad de atravesarla mayoritariamente respecto a otros compuestos en una mezcla. [33]

El método consiste en colocar la membrana homogénea de espesor conocido en una celda, la cual es presurizada con un gas específico. El grado de permeabilidad del gas a través de la membrana es medido por el flujo de masa, o por un transductor de presión. La permeabilidad del gas o el coeficiente de permeabilidad (P) puede ser determinada a partir del flujo de gas en estado estacionario si se conoce el espesor de la membrana. [39]

El flujo del compuesto permeado por unidad de área se denomina flux. La separación de dos compuestos, por ejemplo, resulta de la diferencia entre sus velocidades de transporte a través de la membrana, las cuales son función de la fuerza motriz que actúa sobre cada uno de ellos, de su movilidad y de su concentración en la interfaz de la membrana. La movilidad y la concentración determinan el flujo que atraviesa la membrana bajo una fuerza motriz aplicada. La movilidad, a su vez, es función del tamaño molecular del compuesto que penetra la membrana y de la estructura de ésta, mientras que la concentración depende de la compatibilidad química entre ambos.[33]

Explicado de otro modo el mecanismo de separación que se lleva cabo es la Difusión y desde el punto de vista microscópico es la medida de la movilidad de las moléculas permeantes a través de la membrana por una gradiente de concentración. Este concepto está basado en la Ley de Fick de la difusión

$$J_A = -D_A \nabla C_{(x,y,z)}$$

$$\text{con } \nabla C_{(x,y,z)} = \hat{i} \frac{\delta C}{\delta x} + \hat{j} \frac{\delta C}{\delta y} + \hat{k} \frac{\delta C}{\delta z}$$

Donde J es el "flujo difusivo" que representa la cantidad de sustancia por unidad de área y por unidad de tiempo medida generalmente en $\left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^2\text{s}}\right)$; D_A es el coeficiente de difusión o difusividad y su dimensión es de área por unidad de tiempo $\left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right)$. El vector operador diferencial $\nabla C_{(x,y,z)}$ representa la concentración en el equilibrio en tres dimensiones en coordenadas cartesianas. Ya que el flux a través de la membrana está en estado estacionario la ecuación se simplifica a una sola dimensión. [38, 39]

$$J_A = -D_A \frac{dC_A}{dx}$$

La permeación selectiva da lugar al enriquecimiento de un compuesto ya sea en el residuo o en el permeado. La cantidad de flujo de un gas que atraviesa una membrana de un espesor dado, debido a un gradiente de presión, determina el coeficiente de permeabilidad del mismo en la membrana. Las diferencias entre los coeficientes de permeabilidad de diversos compuestos que atraviesan una misma membrana resultan, entre otras razones, de las interacciones fisicoquímicas entre ellos. Entre mayor sea el coeficiente de permeabilidad de un compuesto frente a una membrana, menor es la superficie de intercambio requerida para tratar una corriente gaseosa, lo cual reduce el costo de las unidades de operación. La alta selectividad se traduce en una alta pureza del gas recuperado o tratado. Sin embargo, a pesar de las mejoras en las propiedades estructurales de los materiales para fabricar membranas, se ha observado que el aumentar la permeabilidad compromete la selectividad de una membrana y viceversa. [33]

1.2.3 Mecanismos de Separación de Gases

Los mecanismos de separación mediante la permeación (Fig. 15) dependerán del tipo de material utilizado como membrana. La transferencia de materia en las membranas porosas puede ser de tipo Knudsen o de flujo viscoso. En las

membranas densas (no porosas) dicha transferencia está gobernada por el mecanismo de solución-difusión. Las membranas no porosas tienen altas selectividades pero bajos fluxes. Este principio también aplica para membranas con poros pequeños. Poros más grandes incrementarían los fluxes pero disminuirían las selectividades. [33, 41]

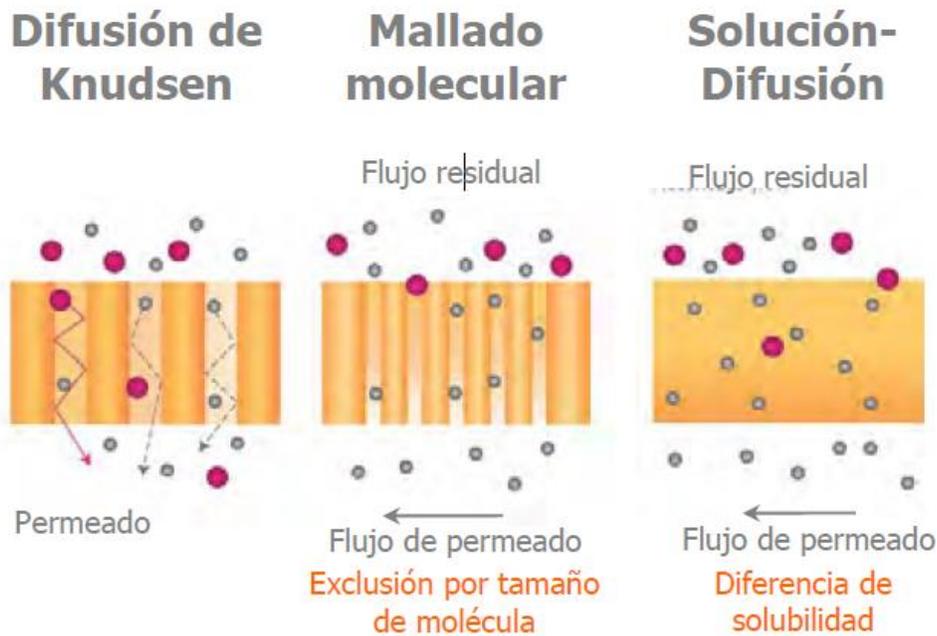


Fig. 15. Mecanismos de transferencia de materia de tipo Knudsen, por mallado molecular y por solución difusión. [33]

1.2.3.1 Mecanismo de Separación para Membranas no Porosas

En este mecanismo los componentes a separar son sorbidos sobre la superficie de la membrana del lado de la alimentación, se difunden a través del espesor de la membrana y finalmente se desorben del lado del residuo. La fuerza motriz que permite esta transferencia es generalmente un gradiente de presión, generado ya sea mediante la aplicación de vacío o haciendo circular un gas inerte del lado del permeado, o usando un compresor para incrementar la presión de la alimentación; una combinación de ambos también puede ser contemplada para aumentar la tasa de transferencia de masa. Si la difusión a través de la membrana ocurre en forma de iones y electrones (transporte por intercambio de protones) o en forma de átomos

(transporte de hidrógeno a través de metales densos), la molécula necesita separarse después de la adsorción y recombinarse después de la difusión a través de la membrana. [33, 41]

1.2.3.2 Mecanismos de Separación para Membranas Porosas

Existen cuatro tipos de mecanismos de separación de gases en membranas porosas (Fig. 16): (a) Difusión de Knudsen, (b) Difusión Superficial, (c) Condensación Capilar, (d) Tamizado molecular. En algunas ocasiones las moléculas se pueden mover a través de la membrana por medio de uno o más mecanismos.

La difusión de Knudsen muestra selectividades de separación relativamente bajas comparadas a la difusión superficial y condensación capilar. Un manejo adecuado de la selectividad o del tamizado molecular puede alcanzar grandes selectividades. El factor de separación para estos mecanismos depende mucho de la distribución del tamaño de poro, temperatura, presión e interacción entre los gases a separar y las superficies de la membrana.

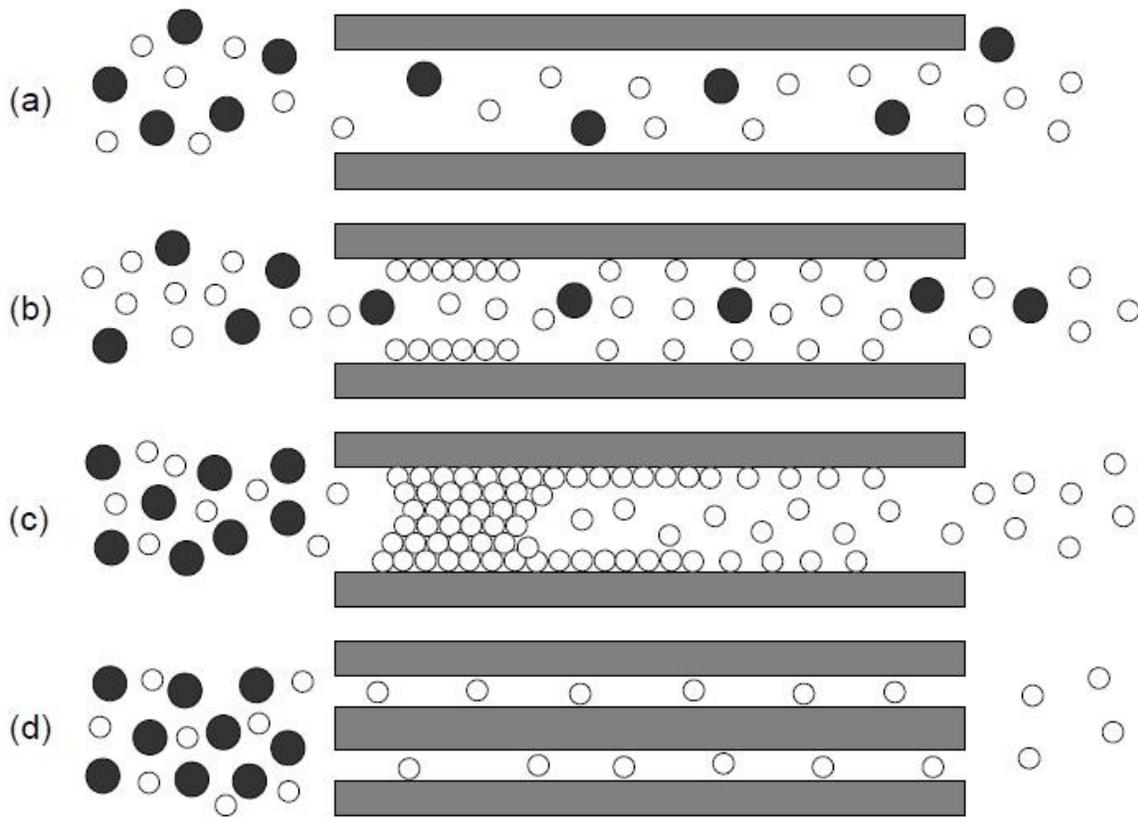


Fig. 16. Mecanismos de Transporte en Membranas Porosas: a) Difusión de Knudsen, (b) Difusión Superficial, (c) Condensación Capilar, (d) Tamizado molecular. [41]

La difusión de Knudsen (o molécula libre) está representada por el número de Knudsen (Kn), que se define como la proporción entre el recorrido libre medio de las moléculas de un gas (distancia promedio entre colisiones) y una escala de longitud (radio de poro).

$$K = \frac{\lambda}{L}$$

Si el radio del poro se usa como una escala de longitud, las longitudes del camino libre medio son mayores que los radios del poro si el número de Knudsen es mayor a 10. Tal es el resultado que las moléculas más ligeras permean a través de los

poros. No obstante la selectividad está limitada y puede ser calculada con la raíz cuadrada del valor de la masa molar del gas usado. A menor número de Knudsen los poros son más grandes y la selectividad decrece. Para un número de Knudsen <1 el mecanismo de transporte dominante es el flujo viscoso el cual no es selectivo. [41, 42]

La difusión superficial puede ocurrir al mismo tiempo que la difusión de Knudsen. Las moléculas de gas son adsorbidas en las paredes de los poros de las membranas y migran a lo largo de la superficie. La difusión en la superficie incrementa la permeabilidad de los componentes adsorbiéndose con más fuerza a los poros de la membrana. Al mismo tiempo el diámetro efectivo de poro se reduce. Consecuentemente, el transporte de los componentes no adsorbidos se reduce y la selectividad se incrementa. Este mecanismo solo funciona para ciertos rangos de temperatura y diámetros de poro. [41]

La condensación capilar ocurre si una fase parcialmente condensada llena los poros de la membrana. Si los poros son completamente llenados con la fase condensada, solo las especies solubles en la fase condensada pueden permear a través de la membrana. Los fluxes y las selectividades generalmente son altas para este mecanismo. Sin embargo la apariencia de la condensación capilar depende fuertemente de la composición del gas, tamaño del poro y uniformidad de los tamaños del poro.[41]

Si el tamaño de los poros son lo suficientemente pequeños ($3.0-5.2 \text{ \AA}$), el tamizado molecular puede ser usado para separar moléculas que difieren en diámetro cinético: el tamaño del poro se reduce tal que solo las moléculas de gas más pequeñas pueden permear a través de la membrana.[41, 42]

1.2.4 Soportes

Las membranas pueden estar soportadas o no con algún material que sea compatible; las membranas no soportadas necesitan ser lo suficientemente gruesas para que puedan ser sostenidas por si mismas con un espesor mayor a 50 μm y así tener una estabilidad mecánica mínima. Las membranas soportadas son de poco espesor y se depositan en un soporte que provee estabilidad mecánica. [32]

Se tienen distintos tipos de soportes, por lo general son de sílice, alúmina, metálicas y películas poliméricas [43]. Los soportes de sílice y de alúmina aportan mejor calidad en la superficie pero son frágiles; con esto se obtienen membranas con capas delgadas selectivas. Los soportes metálicos son más robustos que los soportes de sílice o alúmina, pero tiene cualidades superficiales menores. [32]

1.2.4.1 Tipos de Soportes

Las membranas pueden fabricarse en forma de hojas planas, tubulares, espirales, capilares o como fibras huecas y ser acomodadas en dispositivos llamados, como se mencionó anteriormente, soportes, confiriendo a las membranas áreas específicas (relación entre el área de la membrana y el volumen ocupado por el soporte) diferentes. Este es un criterio importante en la aplicación de la permeación a escala industrial. Las configuraciones más usadas son las de tipo fibra hueca, capilar y espiral. Los soportes o módulos de fibras huecas y los capilares presentan altos coeficientes globales de transferencia de materia debido a su gran área superficial, lo cual incrementa el flux de permeado. La Fig. 17 muestra las principales características de algunos módulos. La Fig. 18 muestra diferentes geometrías de los mismos.

Parámetro	Tipo de módulo				
	Plano	Espiral	Tubular	Capilar	Fibras huecas
Costo de fabricación US\$/m ²	50-200	5-100	50-200	10-50	5-20
Razón superficie / volumen (m ² /m ³)	100-400	300-1000	< 300	600-1200	< 30,000
Dimensiones	Diámetro	Longitud:	Diámetro	Diámetro	Diámetro
	35-76 cm	1-1.5 m	> 10 mm	0.5-10	< 0.5 mm
	Espesor	Diámetro:		mm	
Superficie estándar de módulo (m ²)	< 100 m	10-30 cm	5-10	50-100	100-300
Caída de presión	Baja	Moderada	Baja	Moderada	Elevada

Fig. 17. Características principales de algunos módulos de membrana. [33]

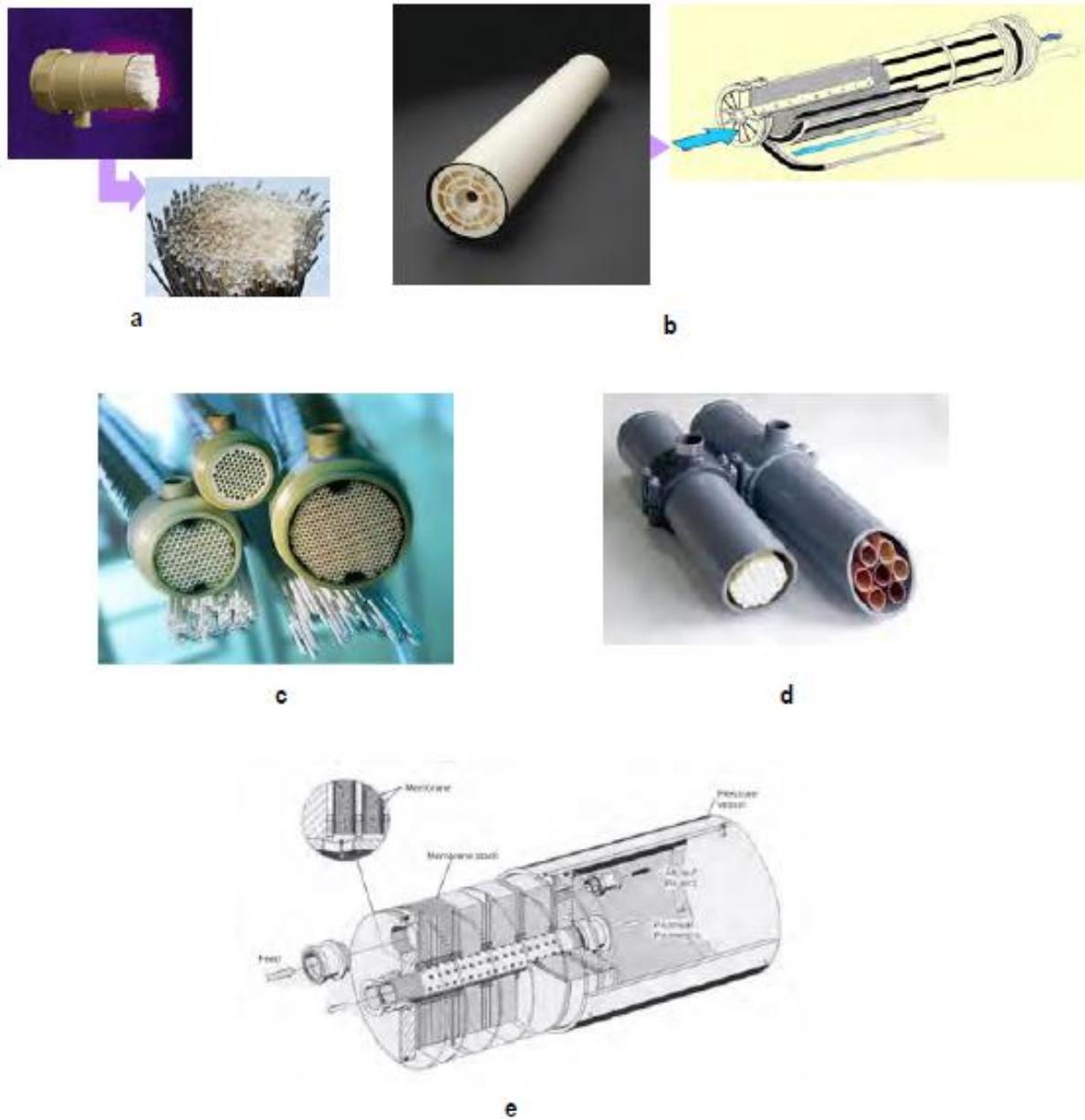


Fig. 18. Geometrías de algunos módulos de membrana: a) fibras huecas; b) espirales; c) capilares; d) tubulares; e) planos. [33]

1.1. Membranas a base de MOF

La tecnología de membranas se presenta como una técnica que se adecúa a las necesidades existentes por ser prometedora para la resolución de los problemas energéticos, ambientales y económicos. Las membranas presentan muchas ventajas frente a otros procesos de separación [40]:

1. La separación se puede realizar de forma continua.
2. El consumo de energía es, generalmente, bajo.
3. Los procesos de membrana se pueden combinar fácilmente con otros procesos de separación.
4. La separación se puede llevar a cabo en condiciones “suaves” y poco agresivas
5. Es fácil el escalado es decir el paso de la escala del laboratorio a de aplicación a gran escala.
6. Las propiedades de las membranas son variables y se pueden ajustar a las necesidades.
7. En muchas ocasiones no se necesitan aditivos.

Las membranas poliméricas son de gran interés para la separación de gases debido a sus bajos costos de operación, fácil proceso, y efectividad ambiental. Sin embargo tienen un periodo de vida corto, baja selectividad, baja estabilidad térmica y química. Razón por la cual se han propuesto a los materiales híbridos orgánicos e inorgánicos como los MOFs para la separación de gases y líquidos.

No obstante los MOFs por si mismos no pueden ser usados como auto-soportes ya que hablando mecánicamente son insuficientemente fuertes. Por lo tanto sus capas son usualmente depositadas en soportes porosos mecánicamente fuertes generando así las membranas de MOF.

Para reducir la caída de presión de una corriente de gas en la membrana y para asegurar altos fluxes en la filtración y separación de gases, la sección transversal

del soporte es asimétrica o graduada con una pequeña capa con el poro más pequeño llamada capa superficial (Fig.19). [44].

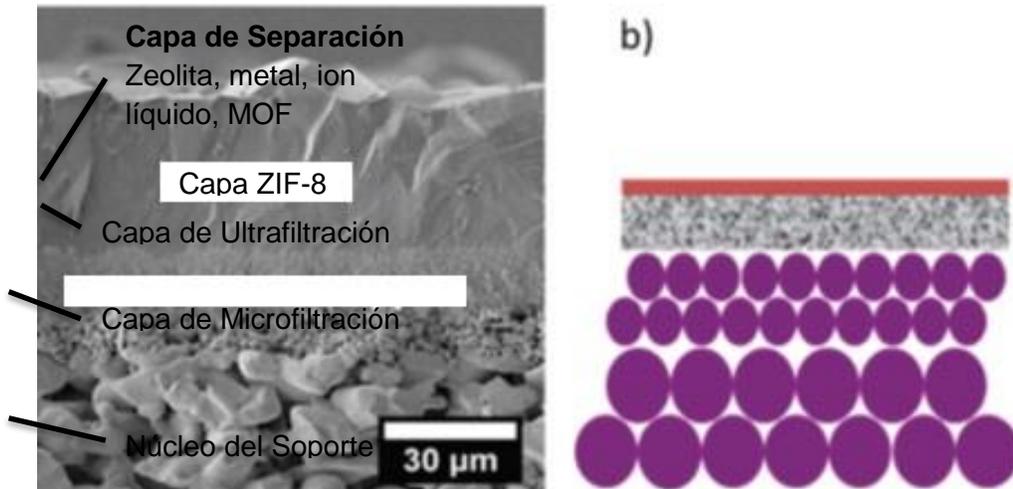


Fig. 19. Ejemplo de las capas de una membrana MOF. [44]

1.3.1 Síntesis de Membranas de MOF

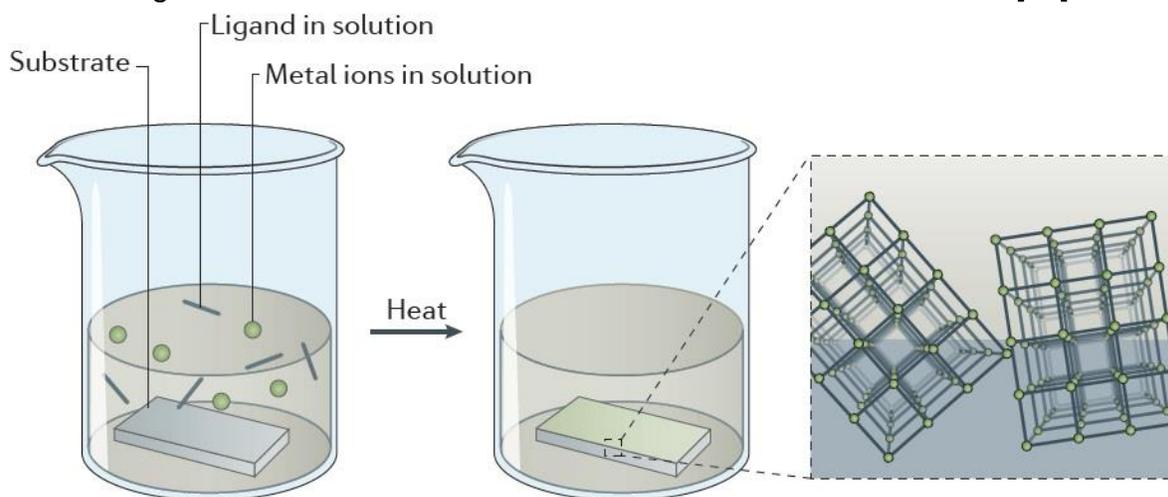
Existen dos tipos de fabricación de membranas a base de MOF. El primer método involucra la preparación de capas de crecimiento continuas compuestas por una capa pura del MOF en el sustrato del soporte. El segundo método involucra el recubrimiento de un soporte con cristales MOF y su posterior tratamiento para el crecimiento coordinado en la superficie denominado Crecimiento Secundario.

1.3.1.1 Crecimiento Continuo o In Situ

Los métodos de crecimiento continuo pueden dar como resultado capas epitaxiales o policristalinas. Los métodos más comunes para la creación de capas de MOFs son el crecimiento solvotérmico, hidrotérmico y la fase líquida epitaxial (por ejemplo crecimiento capa por capa).

El tratamiento solvotérmico o hidrotérmico para el crecimiento de capas de MOFs es análogo a la síntesis de los cristales de MOFs donde una solución precursora de sales metálicas y ligantes orgánicos es calentada hasta que se forman los MOFs con la única diferencia de que se adiciona un substrato para soportar el crecimiento de la capa (primer crecimiento) [45]. Cuando se logra esto, las capas resultantes se vuelven continuas por lo general con el intercrecimiento de estructuras policristalinas (Fig. 20) [46]. Ya que estas membranas están hechas de especies de MOFs puras, los poros del MOF son los únicos sitios de permeabilidad a través de la membrana y deben demostrar óptimas selectividades en separaciones de fases de líquidos y gases.

Fig. 20. Síntesis de membrana de MOF vía Crecimiento In situ [46]



Las capas continuas de MOFs con frecuencia sobrepasan el Robeson's upper bound ya que en cristales rígidos de MOF las cavidades de los poros no se deforman bajo presión [47]. Esto combinado con sitios abiertos de permeabilidad, permite un flux alto y una alta selectividad en la membrana.

1.3.1.1.1 Crecimiento Continuo Capa por Capa

Este crecimiento expone el sustrato a un componente del MOF a la vez. El sustrato es cíclicamente repetido siendo expuesto a soluciones de solo el metal y solo el ligante, con pasos intermedios de lavado, añadiendo las capas de MOF de una forma más controlada (Fig. 21).

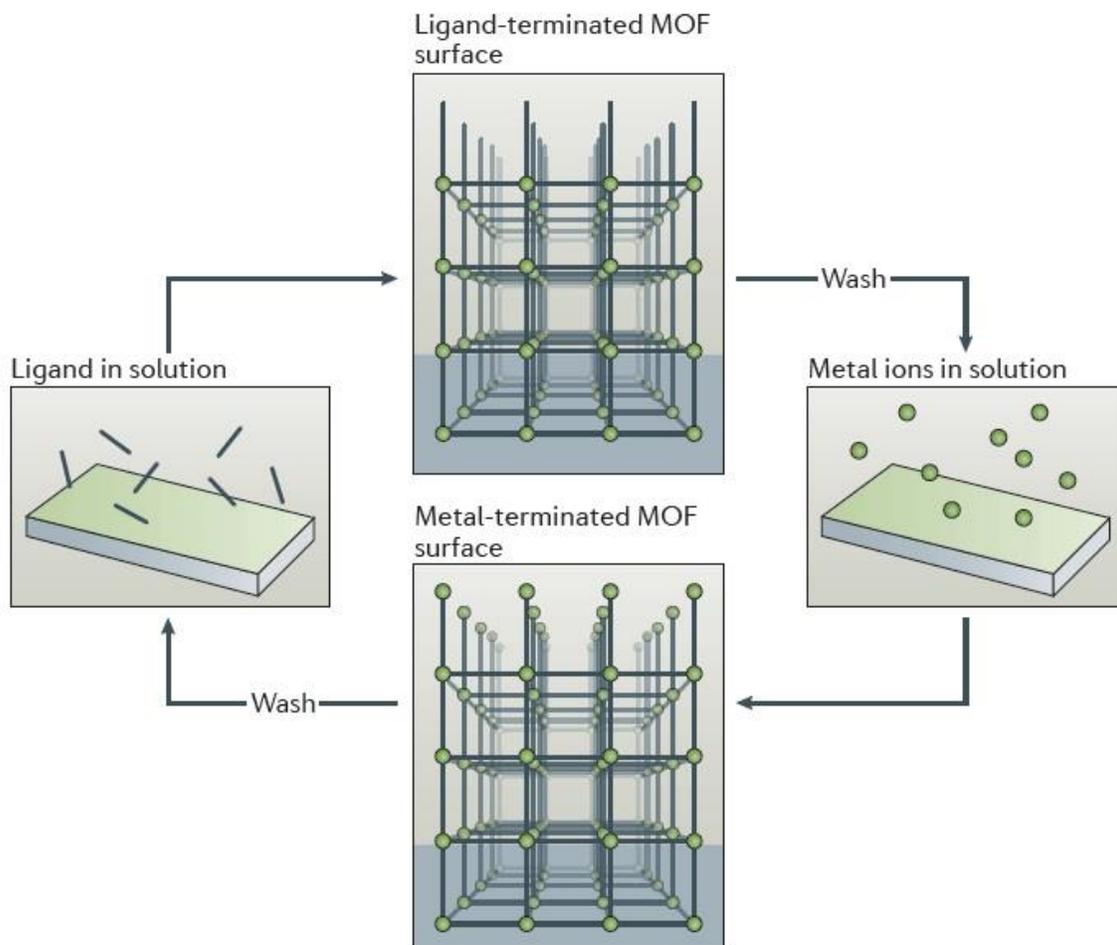


Fig. 21. Síntesis de membrana de MOF vía Crecimiento Capa por Capa [46]

Aunque se crecen capas listas para aplicación, las membranas creadas por este procedimiento son más apropiadas para su investigación en preparación a escala [48], ya que el proceso de crecimiento consume mucho tiempo y presenta problemas de escalamiento debido a que el sustrato es movido cíclicamente entre las soluciones de metal y de ligante. Aunado a esto la fase líquida epitaxial solo ha sido demostrada con unos cuantos MOFs. [49] Sin embargo para propósitos de investigación, las capas son excelentes debido al alto grado de control de espesor y bajo número de defectos producidos por el crecimiento epitaxial. [46]

1.3.1.2 Crecimiento Secundario

Previo al crecimiento secundario, se recubre el sustrato (funcionalización) con una capa de solución semilla. Existen varios métodos para recubrir: recubrimiento por inmersión, crecimiento directo, frotamiento, crecimiento LBL. De los cuales el método más versátil es el recubrimiento por inmersión. [50]

Los soportes recubiertos con las semillas se sumergen en una solución de reacción de un MOF en particular, luego entonces se producen capas finas o membranas de las semillas en un proceso similar al crecimiento directo. Debido a la preexistencia de núcleos en la superficie del soporte, la influencia de la química de la superficie es eliminada. Además, el crecimiento secundario resulta ser más conveniente para la preparación de membranas ya que el crecimiento directo no lleva a un buen recubrimiento de cristales en soportes no modificados (Fig. 22).

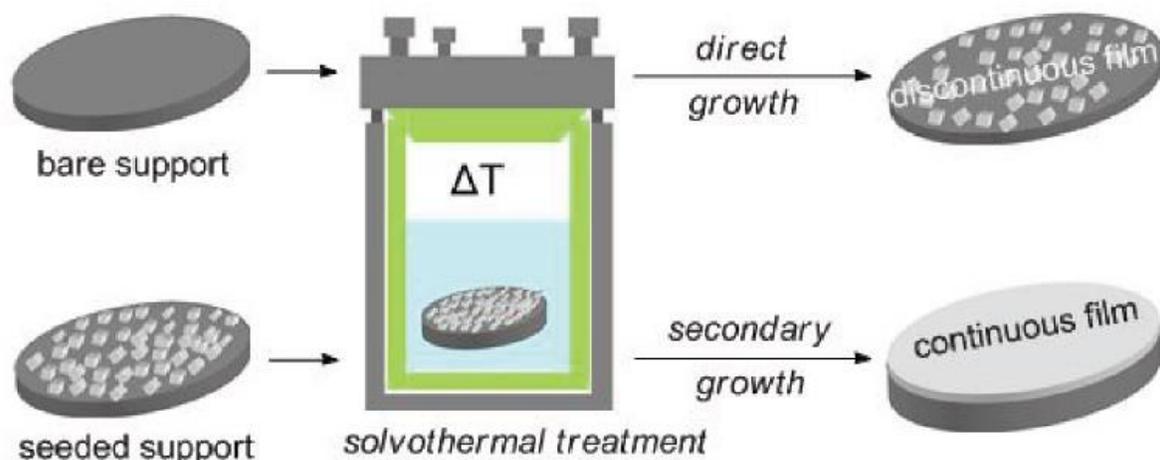


Fig. 22. Comparación entre crecimiento directo y crecimiento secundario para la preparación de capas de MOF bajo condiciones solvotérmicas. [50]

La ruta de la deposición de la solución química para la preparación de capas delgadas emplea dispersiones estables de nanocristales que son recubiertos por inmersión en los sustratos. El incremento del grosor de las capas puede ser preparado por varios recubrimientos. Este método es simple, rápido y barato.

Debido al bajo costo y la posibilidad de obtención de un área grande, esta técnica es usada a nivel industrial. [34, 50]

1.4. Diferencia entre MOF y BIOMOF

Muchas de las aplicaciones potenciales de los MOFs requieren de unidades de construcción que sean biológica y ambientalmente amigables y compatibles. Por ejemplo, los MOFs base-Lantano han sido usados como sondas celulares multimodales y tanto el almacenamiento como la liberación de medicamentos ha sido evaluado para algunos MOFs base- Tb^{3+} , Fe^{2+} , y Cr^{3+} [51]. Sin embargo para aplicaciones biomédicas es importante considerar no solo la función sino también la biocompatibilidad del material. Algunos MOFs pueden presentar preocupaciones debido al potencial de lixiviación de los iones metálicos tóxicos y otros constituyentes dañinos [52]. Así pues, la mayoría de las aplicaciones biológicas, incluyendo la entrega de medicamentos o imagen intracelular, requieren de materiales MOFs no tóxicos. De ahí surge el uso de las biomoléculas como unidades de construcción para generar las Redes Metal-Biomolécula (BIOMOFs), definidas como MOFs contruidos de al menos una biomolécula que sirve como ligante orgánico. [53]

Las biomoléculas disponibles para la construcción de BioMOFs se clasifican en cinco grupos: aminoácidos, péptidos, proteínas, nucleobases y sacáridos (carbohidratos) y ofrecen diversas ventajas como unidades de construcción:

- Las biomoléculas simples están naturalmente y fácilmente disponibles en cantidades y precios accesibles para preparar cantidades voluminosas de materiales.
- Las biomoléculas pueden formar MOFs biológicamente compatibles.
- Las biomoléculas tienen diversas estructuras. Pueden ser rígidas o flexibles, aspectos que impactan el funcionamiento natural del BioMOF resultante.

- Las biomoléculas pueden tener muchos sitios diferentes de enlace-metálicos, por lo que pueden exhibir múltiples posibles modos de coordinación, una característica que incrementa la diversidad de estructuras de BioMOFs
- Muchas biomoléculas tienen propiedades de auto ensamblaje que se pueden usar para manejar la estructura y función del BioMOF.
- Muchas biomoléculas son quirales, por lo tanto se pueden usar para construir BioMOFs quirales que pueden tener propiedades interesantes de reconocimiento, separación y catálisis.

Esto convierte a las nucleobases (constituyentes de ácidos nucleicos) en bio-ligantes ideales. [53]

El BIOMOF sintetizado por primera vez por Rosi, [52] es un derivado de los MOFs que se caracteriza por contener adenina, una biomolécula con grandes capacidades de enlace-Hidrógeno y pares de electrones del nitrógeno no enlazados para generar sitios de construcción. Del amplio rango de nucleobases existentes, la adenina (Fig. 23) ha sido la más reportada. [53].

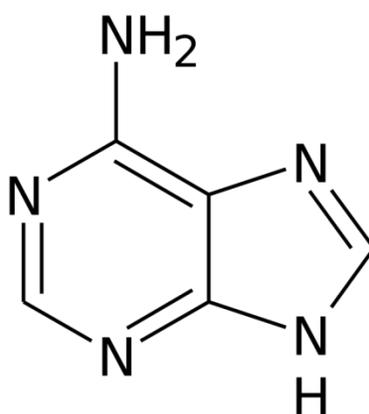


Fig. 23. Molécula de Adenina

Al incluir una biomolécula como ligante en vez de un ligante orgánico de naturaleza no biológica, el BIOMOF adquiere ventajas adicionales que se reflejan en su diversidad estructural (rígida o flexible) así como su alta capacidad de adsorción de CO₂ además de poseer una microporosidad permanente, altas áreas superficiales

y estabilidad química [3] y ser materiales con potencial para su uso en entrega de medicamentos.

El BIOMOF-1 sintetizado por el grupo de Rosi [52] es muy estable y puede mantener su cristalinidad por varias semanas en buffers biológicos. Posee una estructura aniónica que le es de mucha ayuda para la adsorción de moléculas catiónicas de medicamentos de igual forma los cationes provenientes de buffers biológicos pueden ser usados para afectar el control de la liberación de las moléculas de medicamentos adsorbidas en los poros. [52] Figura 18.

Por otro lado a pesar de su capacidad de adsorción de gases, los BioMOF no se pueden utilizar para procesos de separación sino están soportadas en un material que le aporte estabilidad mecánica [44]; con el fin de generar una mayor selectividad y permeación para el gas a adsorber.

El grupo de Carreón [3] reporta la primer membrana basada en $Zn_8(ad)_4(BPDC)_6O \cdot 2Me_2NH_2, 8DMF, 11H_2O$ mejor conocida como BIOMOF-1. Este compuesto consiste de una columna de Zn(II)-Adenina compuesta de jaulas octaédricas con cada jaula formada por ocho cationes Zn^{2+} con cuatro ligantes de adenina (Fig. 24). [3, 52].

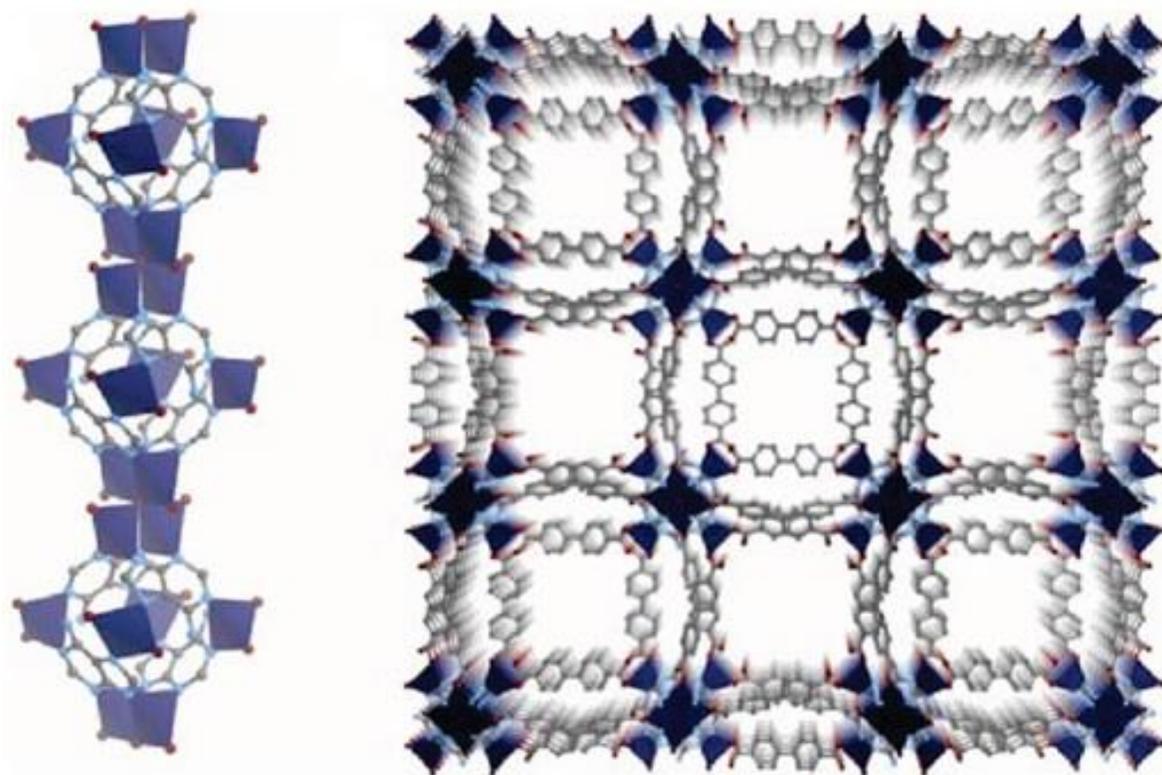


Fig. 24. Estructura de los componentes del BioMOF-1. Columnas (izquierda) y Red (derecha). [3, 52].

Cada columna se conecta por ligantes Bifenildicarboxilato formando un sistema cristalino de enrejado tetragonal.

Este tipo de membrana es la única reportada hasta ahora para BIOMOF. Dicha membrana es sintetizada en tubos de acero inoxidable y es utilizada para pruebas de separación de gas de una mezcla CO_2/CH_4 . La membrana arroja altos valores de permeación para CO_2 y de bajo a moderados valores para la mezcla equimolar CO_2/CH_4 ; a una presión relativa de 0.04 el BIOMOF absorbe 9 veces más CO_2 . Su área superficial es de $800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y con poros aproximadamente del tamaño de 30 \AA . Ha despertado gran interés para profundizar su estudio. Por ende el punto de partida de la investigación se centra en el estudio del área todavía no explorada de las membranas de BIOMOF.

2. Justificación

Partiendo de encontrar en la literatura un solo reporte de membranas basadas en BIOMOFs con un tamaño de poro de 30 Å que muestra buena adsorción y selectividad, surge la inquietud de explorar otras membranas basadas en BIOMOFs con estructura y tamaño de poro menor. Una membrana de un BIOMOF nuevo con tamaño de poro menor y oxígenos de carboxilatos disponibles afectará la permeación y selectividad de gases, lo que pudiera generar un material prometedor para su uso y aplicación en adsorción y separación de gases en especial de CO₂ y así contribuir a la disminución del mismo al ser uno de los principales contribuidores al efecto invernadero y calentamiento global.

3. Objetivos

3.1. Generales

- Sintetizar y caracterizar una membrana de un nuevo BIOMOF y probar su viabilidad en la adsorción y separación de gases.
- Comparar y contrastar con la membrana de BIOMOF-1 reportada.

3.2. Específicos

- Sintetizar y caracterizar el BIOMOF.
- Sintetizar la membrana basada en BIOMOF por método de crecimiento secundario y caracterizarla por los métodos de Difracción de rayos X en polvos (PXRD) y microscopía de barrido electrónico (SEM).
- Realizar pruebas de permeación para H₂, N₂, CO₂, propano y propeno.

4. Hipótesis

Debido a la naturaleza aniónica de la red las membranas preparadas de BioMOF mejorarán los procesos de permeación y selectividad para la aplicación y adsorción de gases y así poder ser considerados como una alternativa ambiental y económica.

5 Experimento

5.1 Síntesis de BioMOF

La red Metal Orgánica Zinc-adenina se preparó de forma similar al grupo Rosi [54]. La Fig. 25 muestra la síntesis del BioMOF y la Fig. 26 los compuestos utilizados para la síntesis.

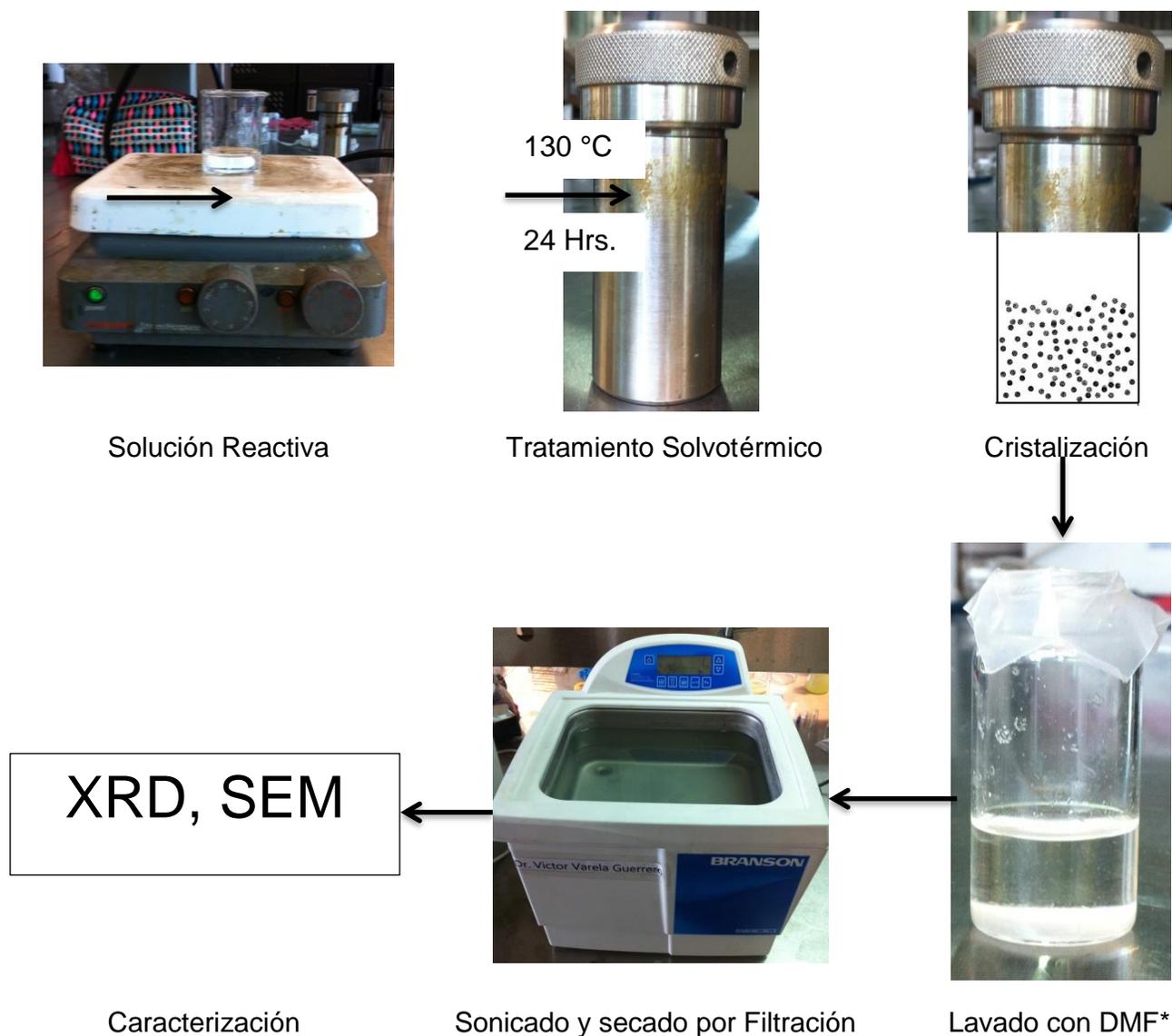
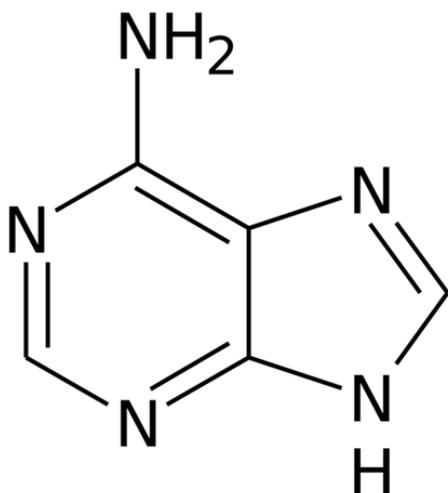
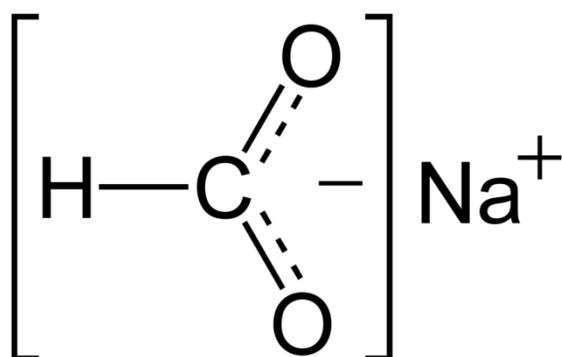
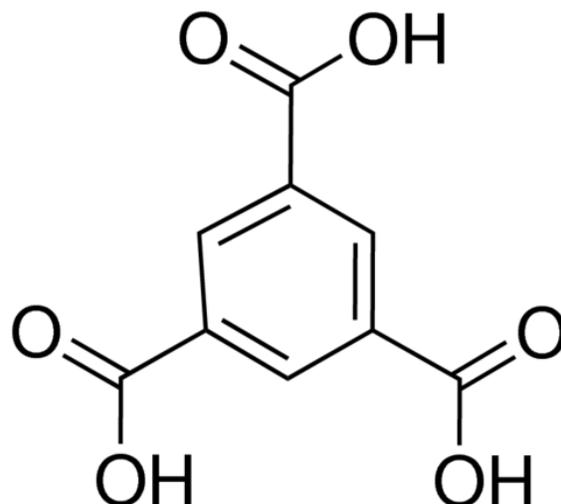


Fig. 25. Síntesis de BioMOF

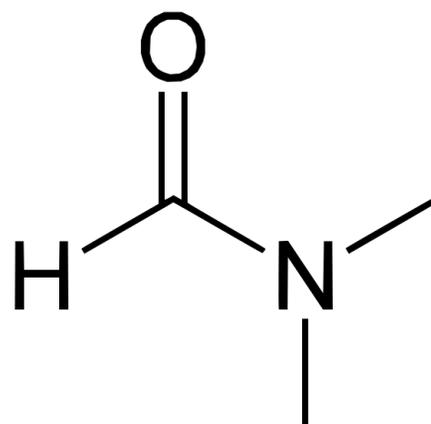
(*) A partir del lavado con DMF los cristales están listos para la modificación de soporte



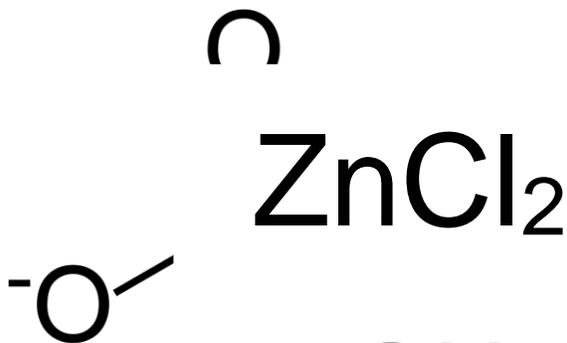
Ligante Biomolécula: Adenina
Ligante Orgánico: Ácido Trimésico (BTC)



Desprotonador: Formiato de Sodio



Solvente: N,N-dimetilformamida (DMF)



Ajuste de pH: Ácido Nítrico

Fuente metálica: Cloruro de Zinc

Fig. 26. Compuestos utilizados para la síntesis del BioMOF

Para las síntesis del BioMOF 0.6135 mmol de Adenina ($C_5H_5N_5$, Sigma Aldrich Co., $\geq 99\%$) se disolvieron en 5 ml de N,N-dimetilformamida (DMF, $HCON(CH_3)_2$, J.T.Baker, 99.98%) con agitación. En otra vía se añadió 0.6155 mmol de Cloruro de Zinc ($ZnCl_2$, Fermont) y 0.5881 mmol de Formiato de Sodio ($CHNaO_2$, Sigma Aldrich Co., $\geq 99.0\%$, “base usada para desprotonar el BTC”) con 7 ml más de DMF. La mezcla se dejó agitar por 20 minutos. Posterior a esto se agregó 0.6662 mmol de Ácido Trimésico ($C_9H_6O_6$, BTC, Benceno-1,3,5-ácido tricarbóxico, Sigma Aldrich Co., 95%) junto con 1.5 ml de DMF y 2 ml de una solución 0.2mmol de ácido Nítrico (HNO_3 , Fermont, 70%) y se dejó agitar por 5 minutos más. La solución resultante fue depositada en un contenedor de teflón. El contenedor fue colocado en un autoclave para permitir a la solución alcanzar la presión solvotérmica durante el calentamiento. El autoclave fue colocado en una estufa a $130\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas y se enfrió lentamente a temperatura ambiente. Se obtuvieron cristales incoloros para su caracterización con rayos X ; celda unidad monoclinica, grupo espacio P_n ; $a = 20.8819(3)$, $b = 9.5403(10)$, $c = 25.619(3)$ Å; $\alpha = 90$, $\beta = 101.5828(6)$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 4999.99(11)$; $Z = 2$.

5.1.1. Caracterización de BioMOF

Los cristales se caracterizaron por difracción de rayos X y Microscopía electrónica de barrido. Los patrones de la difracción de rayos X en polvos fueron obtenidos por el equipo Rigaku Ultima IV Powder X-ray Diffractometer equipado con radiación $CuK\alpha$. Las medidas fueron tomadas usando un tamaño de paso de 0.02° y un rango de escaneo de 1° por minuto. Las imágenes del microscopio electrónico de barrido se obtuvieron con el equipo SEM, JEOL JSM-6510IV.

5.2 Síntesis de Membranas de BioMOF

5.2.1. Soporte

Las membranas se prepararon por el método de crecimiento secundario por medio de recubrimiento por inmersión. Se utilizaron discos de α -alúmina de 22 mm de diámetro y 2 mm de espesor como soportes. Los discos fueron preparados comprimiendo polvo comercial de α -alúmina en un molde personalizado con ayuda de una prensa hidráulica (AA) y sinterización a 900 °C por 24 horas y posteriormente a 1100 °C por 2 horas. Una de las caras del disco fue pulida. [55]

5.2.2. Síntesis de membrana

La modificación del soporte se realiza con una solución de síntesis de cristales de BioMOF (Posterior al tratamiento solvotérmico) donde la membrana es preparada primero añadiendo al soporte los cristales por medio del recubrimiento por inmersión goteando con una jeringa la superficie hasta cubrirla en su totalidad.

Posterior a la adición la membrana fue introducida dentro de una mufla a 200 °C para permitir que la solución se evapore y que los primeros cristales empiecen a coordinarse a la superficie. Después de 15 minutos de calentamiento la membrana fue sacada y sonicada para la remoción de partículas y/o cristales que no se hayan unido a la superficie del soporte. La modificación de soporte se repitió 6 veces.

La funcionalización del soporte tiene el objetivo de empezar a crear sitios de nucleación donde se lleve a cabo el intercrecimiento de los cristales una vez se les aplique el crecimiento secundario. Este método de igual forma permite la eliminación de espacios entre partículas por medio de la adición de varias capas; dicha eliminación ocurre ya sea por la unión de nuevos cristales formados o por el crecimiento de cristales ya existentes en la membrana. [3]

Posterior a la funcionalización el soporte fue sumergido en forma vertical dentro de un teflón con una solución precursora de síntesis de BioMOF y sellado con un autoclave.

El autoclave se metió a calentamiento a 130 °C por 24 haciendo crecer nuevos cristales sobre el soporte por medio de tratamiento solvotérmico (crecimiento secundario).

La membrana resultante se sónico para remover el exceso de cristales y se dejó secar en una estufa a 40 °C. La Fig. 27 muestra la síntesis general de la membrana de BioMOF.

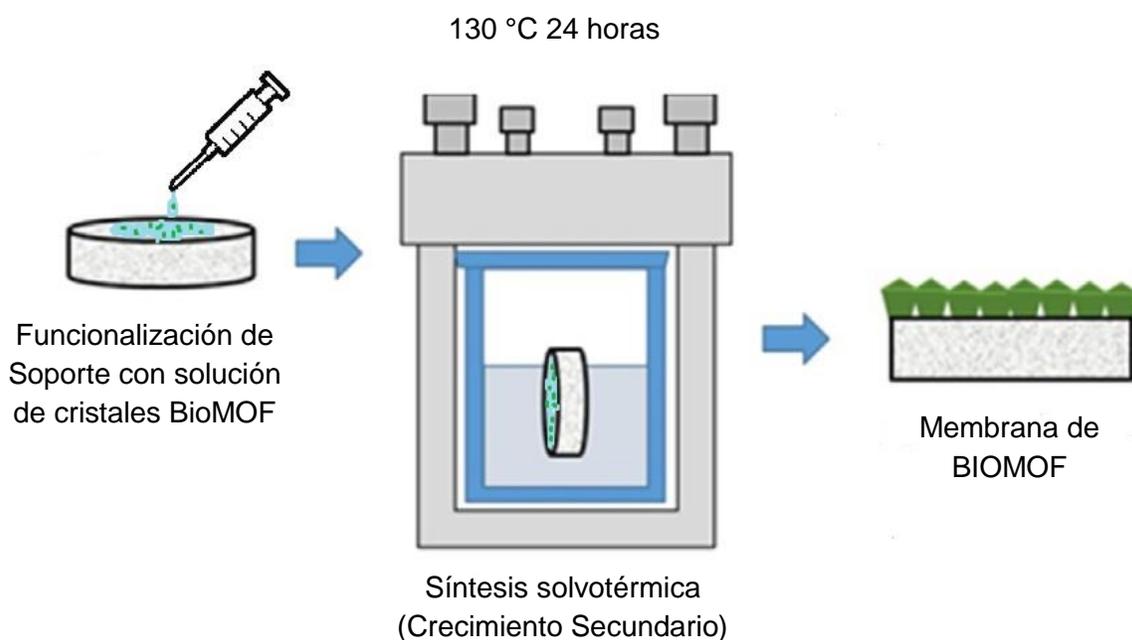


Fig. 27. Síntesis de membrana de BioMOF. [8]

5.2.3. Caracterización de Membrana

5.2.3.1. Microscopio Óptico

El equipo LEICA ICC50 E (Fig. 28) se utilizó para obtener una imagen de los cristales en la superficie. Se buscó que la membrana mostrara un recubrimiento uniforme para ser considerada apta para pruebas de permeación de gases.



Fig. 28. Microscopio Óptico LEICA ICC50 E

5.2.3.2. Difracción de Rayos X en Polvos (PXRD)

La difracción de rayos X de polvos (DRX) es una técnica no destructiva que sirve para analizar un amplio rango de materiales, tales como minerales, polímeros, catalizadores, plásticos, compuestos farmacéuticos, cerámicos y semiconductores, entre otros. La DRX ha llegado a ser un método indispensable para la caracterización y control de calidad de diversos materiales. Por ejemplo: análisis de fases cualitativo, determinación de estructura por comparación con la base de datos PDF-2, nanomateriales y polimorfismo.

Las mediciones se realizaron en un equipo de difracción de polvos Rigaku Ultima IV con radiación $\text{CuK}\alpha$ (Fig. 29a y 29b) con las siguientes especificaciones:

Intervalo 2θ : 0.0000-40.0000

Tiempo de paso: 0.02°

Velocidad de Escaneo: 1° / min

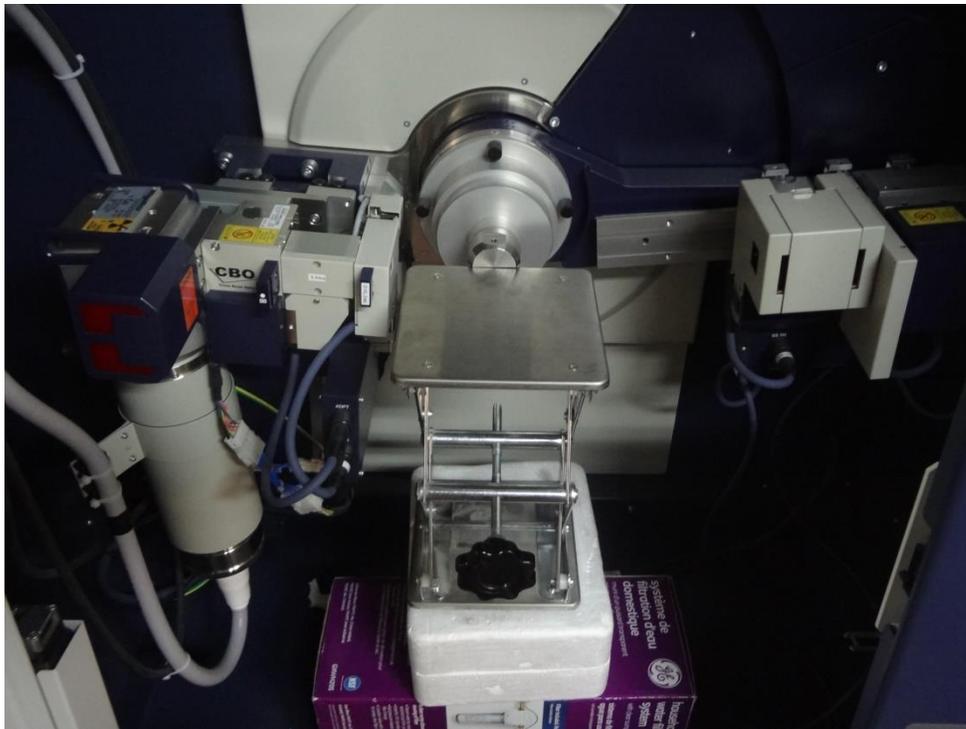


Fig. 29 a. Sistema de difracción de Rayos X multipropósito Rigaku Ultima IV
(Interior)



Fig.
29
b.

Sistema de difracción de Rayos X multipropósito Rigaku Ultima IV (Exterior)

5.2.3.3. Microscopio Electrónico de Barrido

La técnica de caracterización se basa en el uso de un haz de electrones de alta energía para generar una variedad de señales en la superficie de un espécimen sólido. Las señales derivadas de las interacciones electrón-muestra revelan información de la muestra incluyendo la morfología externa (textura), composición química y estructura cristalina y orientación de los materiales que contiene la muestra.

La superficie morfológica y sección transversal de la membrana fue examinada por el equipo SEM JEOL JCM-6000 (Fig. 30), y se utilizaron las siguientes condiciones:

- Intensidad de haz de electrones 5 kV
- Alto vacío
- Señal de electrones secundarios (SEI) para una mejor resolución de las imágenes.

Muestra: Un pedazo de membrana de BioMOF en un holder con cinta de grafito



Fig. 30. Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JCM-6000

5.2.3.4. Espectroscopia Infrarroja

La espectrometría de infrarrojos (espectroscopia IV) es un tipo de espectrometría de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético. Como las demás técnicas espectroscópicas, puede ser utilizada para identificar un compuesto o investigar la composición de una muestra

Se utilizó el equipo IRTracer-100 Shimadzu con Transforma de Fourier (Fig. 31).



Figura 31. Equipo IRTracer-100 Shimadzu.

5.2.3.5. Permeabilidad de Gases

El método más simple para medir experimentalmente en las membranas tanto el coeficiente de permeabilidad P como el coeficiente de difusión D es del Tiempo de Retardo (tiempo invertido hasta lograr el estado estacionario). Este método permite determinar el coeficiente de difusión, y también el coeficiente de solubilidad en el estado estacionario. Así se conectan ambos procesos, ya que el coeficiente de solubilidad S se calcula a partir de los coeficientes de difusión y de permeabilidad utilizando la relación $P = DS$, cuando D y S son constantes. [56]

Como se comentó anteriormente el transporte de materia a través de una membrana está regido por una fuerza motriz en este caso la presión.

Así entonces el método integral para el cálculo del coeficiente de permeación se basa en el diseño del equipo compuesto por una cámara donde se coloca la membrana para las pruebas de permeación (Fig. 32). Inicialmente la cámara se encuentra al vacío teniendo una presión inicial $P_0=0$ en un tiempo inicial $t=0$. Eventualmente se hace incidir un flujo de gas que permea a través de la membrana generando un incremento de presión del lado del permeado. Un transductor de presión muestra los valores y el proceso se gráfica en función del tiempo. (Fig. 33).

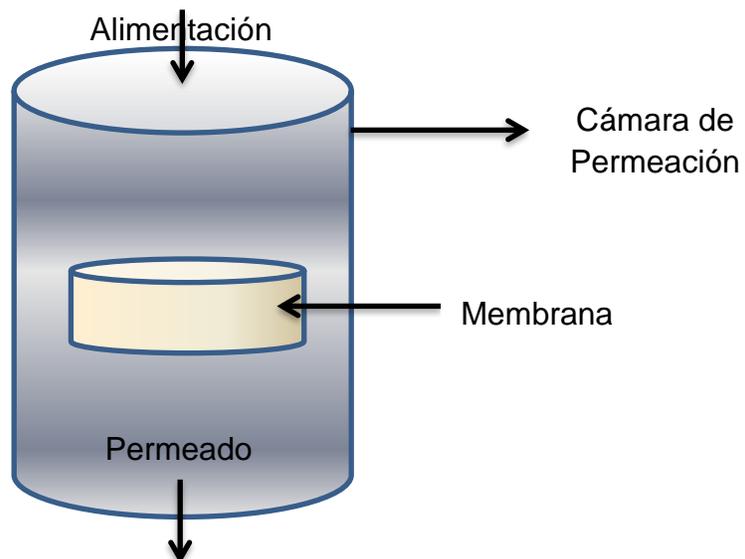


Figura 32. Esquema de la cámara de permeación

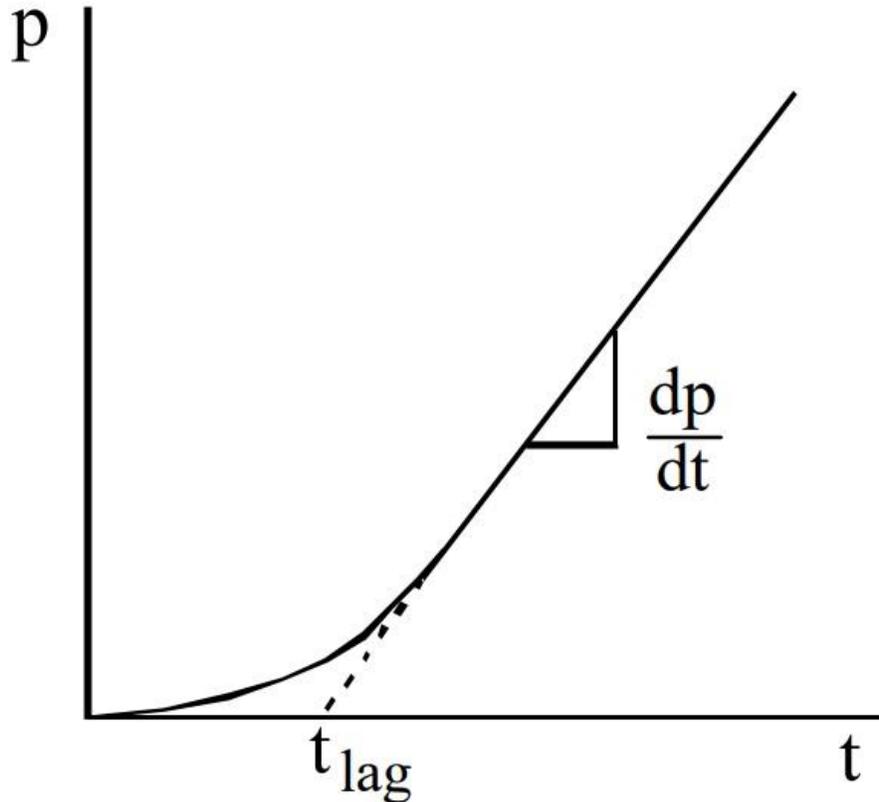


Fig.

33.

Gráfica típica de Tiempo de Retardo (Time lag).[56]

La derivada de la Presión con respecto al tiempo representa la pendiente de la recta, es decir la razón de cambio Presión /tiempo en el estado estacionario.

Así entonces la expresión matemática para el cálculo del coeficiente de Permeabilidad es la siguiente:

$$Pe = \frac{1}{ATP_t} \frac{dn}{dt} \quad (1)$$

Donde Pe es el coeficiente de permeación en $\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ s Pa}}$; A es el área de sección transversal de la membrana por la cual atraviesa el gas en (m^2); T es la temperatura dentro de la cámara o celda de permeación en (K); P_t es la presión a la cual se alimenta el gas dada en (Pa) y $\frac{dn}{dt}$ es el término que expresa la cantidad de moles que atraviesan la membrana con respecto al tiempo.

Dado que se necesita el cambio de presión con respecto al tiempo se utiliza la ecuación de gases ideales para modificar la expresión.

$$PV=nRT \quad (2)$$

Despejando

$$n=\frac{PV}{RT} \quad (3)$$

Aplicando la derivada con respecto al tiempo a la expresión anterior se tiene que

$$\frac{dn}{dt} = \frac{V}{RT} \frac{dp}{dt} \quad (4)$$

Sustituyendo la ecuación (4) en (1)

$$Pe = \frac{V}{RATP_t} \frac{dp}{dt}$$

Se tiene la ecuación de la Permeación de la membrana donde V es el volumen de la cámara en (m³) y R es la constante de gases ideales en ($\frac{m^3Pa}{Kmol}$).

El equipo utilizado para las pruebas de permeación se muestra en la figura 34. Un diagrama de los componentes del equipo se muestra en la figura 35.



Fig. 34. Equipo de Permeación de Gases CCIQS

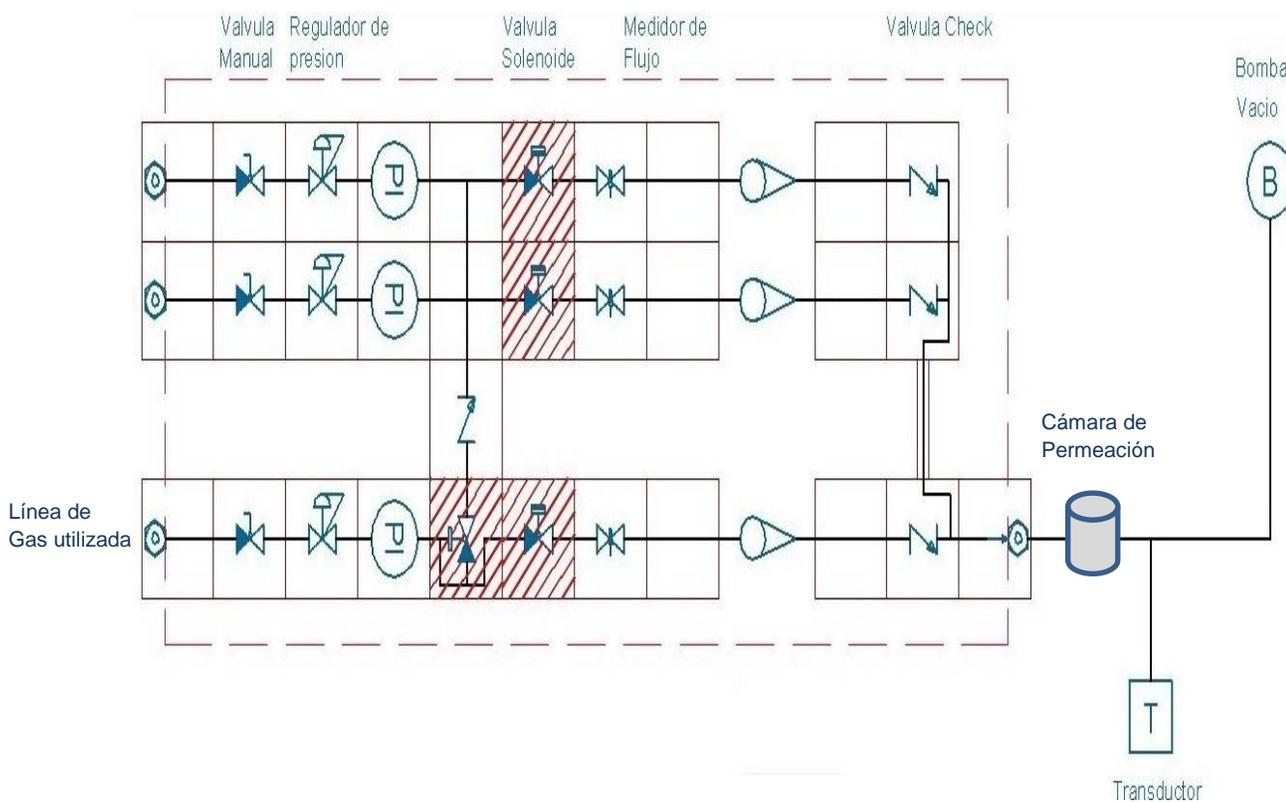


Fig. 35. Diagrama del equipo de Permeabilidad

Se Utilizaron las siguientes condiciones experimentales:

Gases: H₂, N₂, CO₂, C₃H₈, C₃H₆. Cada gas se analizó por separado para poder ver el grado de permeabilidad de cada uno.

Volumen de la cámara de Permeación: 78.5 cm³

Dimensiones de la membrana: 22 mm de diámetro y 2 mm de espesor

Temperatura dentro de la cámara: 296.15 K (23 °C)

Presión de Alimentación: 1520 Torr (2 atm)

6. Resultados y Discusiones

6.1. Microscopio Óptico

En la Fig. 36 se puede apreciar una vista general de la membrana de BioMOF sintetizada.



Fig. 36. Membrana de BioMOF

En la Fig. 37 se muestra la imagen de la membrana de BioMOF obtenida por el microscopio óptico. Se puede apreciar un crecimiento uniforme sobre la superficie de toda la membrana.

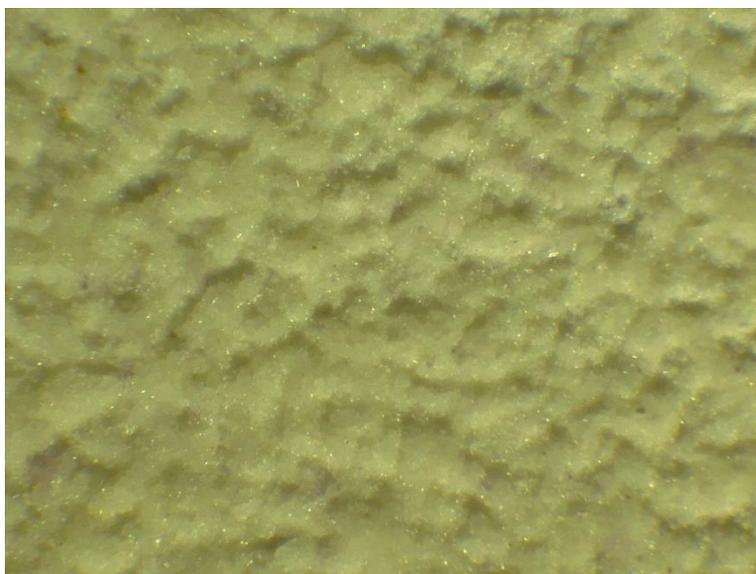


Fig. 37. Cristales superficiales de BioMOF en la membrana

La fórmula de los cristales de BioMOF es $Zn_7(Ad)_4(BTC)_4(DMF)_4 \cdot 4DMA \cdot 3DMF \cdot 4H_2O$. Datos de la difracción de rayos X de de mono cristal revelaron que la unidad asimétrica del BioMOF se compone de siete átomos de Zn(II), cuatro cationes dimetilamonio (DMA), cuatro adeninas, cuatro bencentricarboxilatos (BTC1: C41-C49, O2-O7; BTC2: C51-C59, O8-O13; BTC3: C61-C69, O14-O19; BTC4: C71-C79, O20-O25), un μ_3 -O dianión, cuatro DMF y cuatro moléculas de agua. Todos los iones Zn mantienen una forma tetraédrica a excepción del ion Zn_3 que se encuentra en una forma octaédrica. Fig. 38. [57]

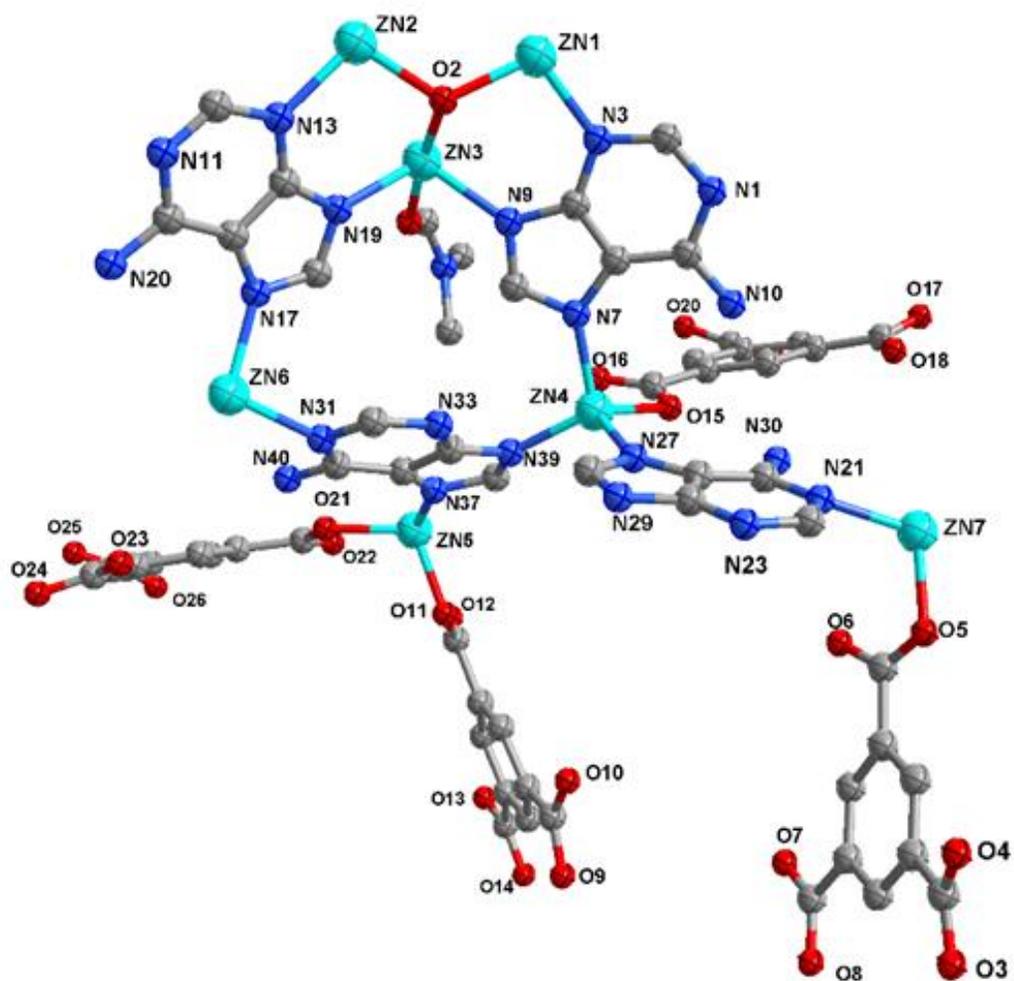
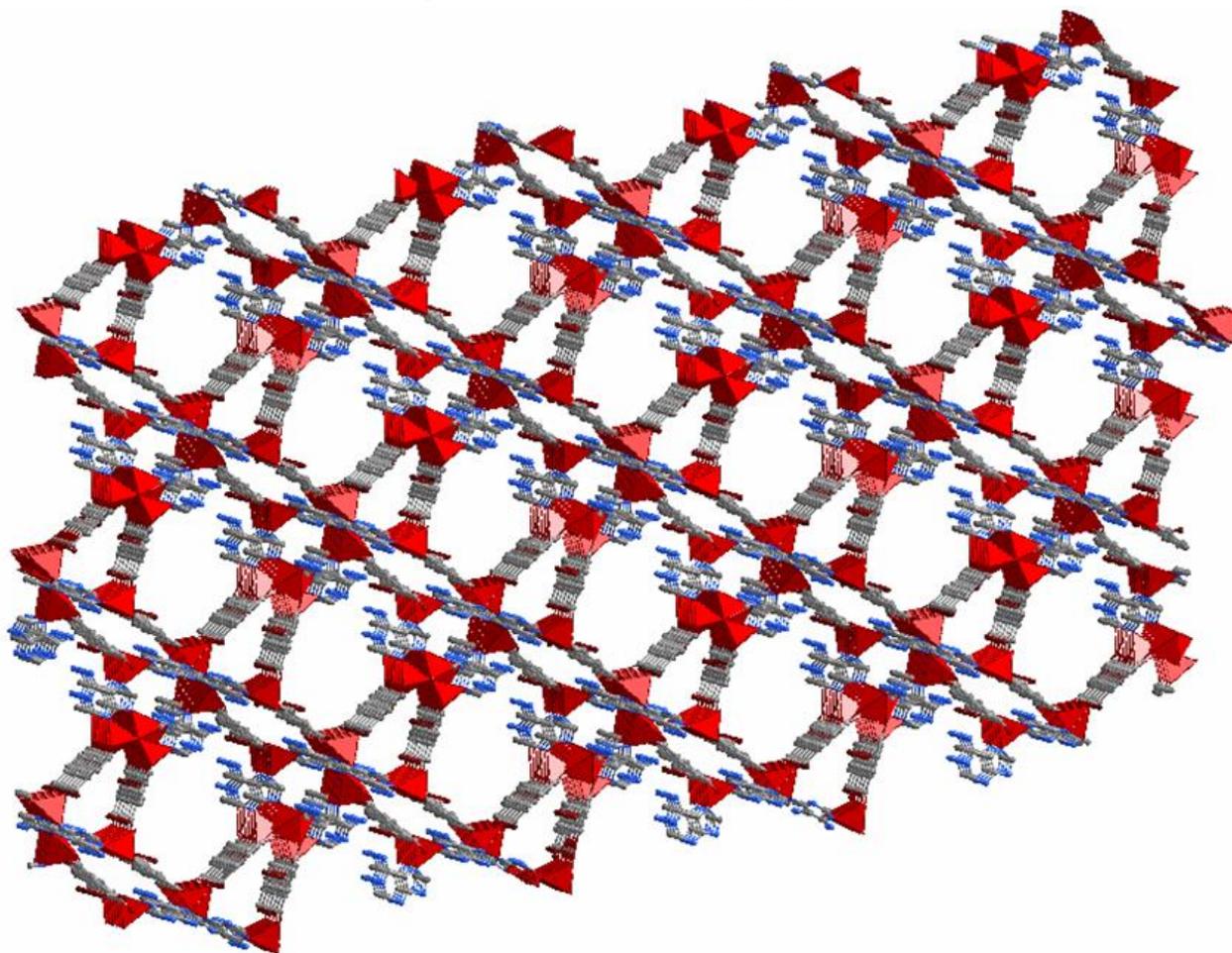


Fig. 38. Unidad Asimétrica de la Estructura del BioMOF. [57]

Fig. 39. Red de BioMOF.[57]



6.2. Difracción de Rayos X

El patrón de difracción de rayos X de la membrana de BioMOF sintetizada se muestra en la Fig. 40.

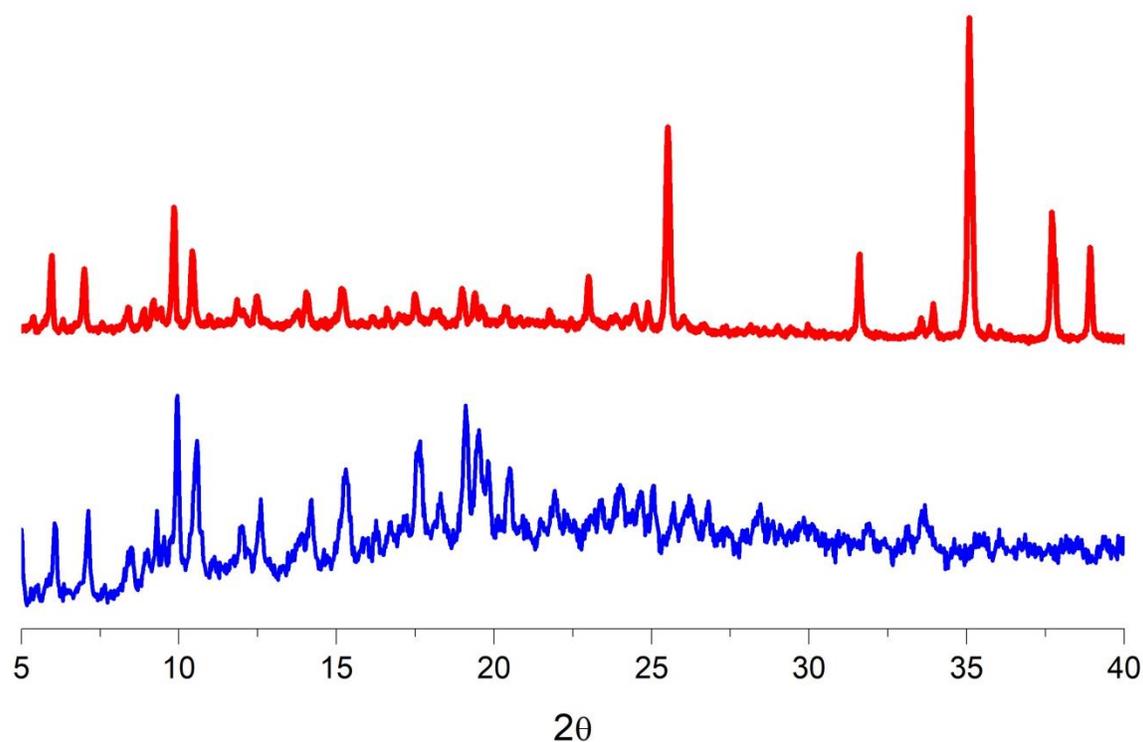


Fig. 40. Patrón de Difracción de Rayos X de la Membrana de BioMOF (Diffractograma rojo) en comparación con el patrón de los cristales de BioMOF (Diffractograma azul).

El difractograma rojo muestra los picos de la membrana de BioMOF, el difractograma azul muestra los picos de los cristales de BioMOF sin estar unidos al soporte. Como se puede observar, en el intervalo 2θ que va de 5 a 23 aproximadamente se ven los picos característicos de los cristales de BioMOF tanto solos como coordinados al soporte. Dentro de los picos observados en el patrón de difracción de la membrana (línea roja) se observa en $2\theta=25$ el pico correspondiente al soporte de α -alúmina.

En la Fig. 41 se muestra el patrón de difracción de rayos X simulado de los datos del monocristal de BioMOF (Línea verde) y se compara tanto con el BiMOF

sintetizado, así como con la membrana de BioMOF. Se puede observar en la gráfica que el patrón de difracción simulado del BioMOF (Gráfica verde) concuerda con el patrón de los cristales sintetizados (Gráfica roja) y también con la membrana sintetizada del BioMOF.

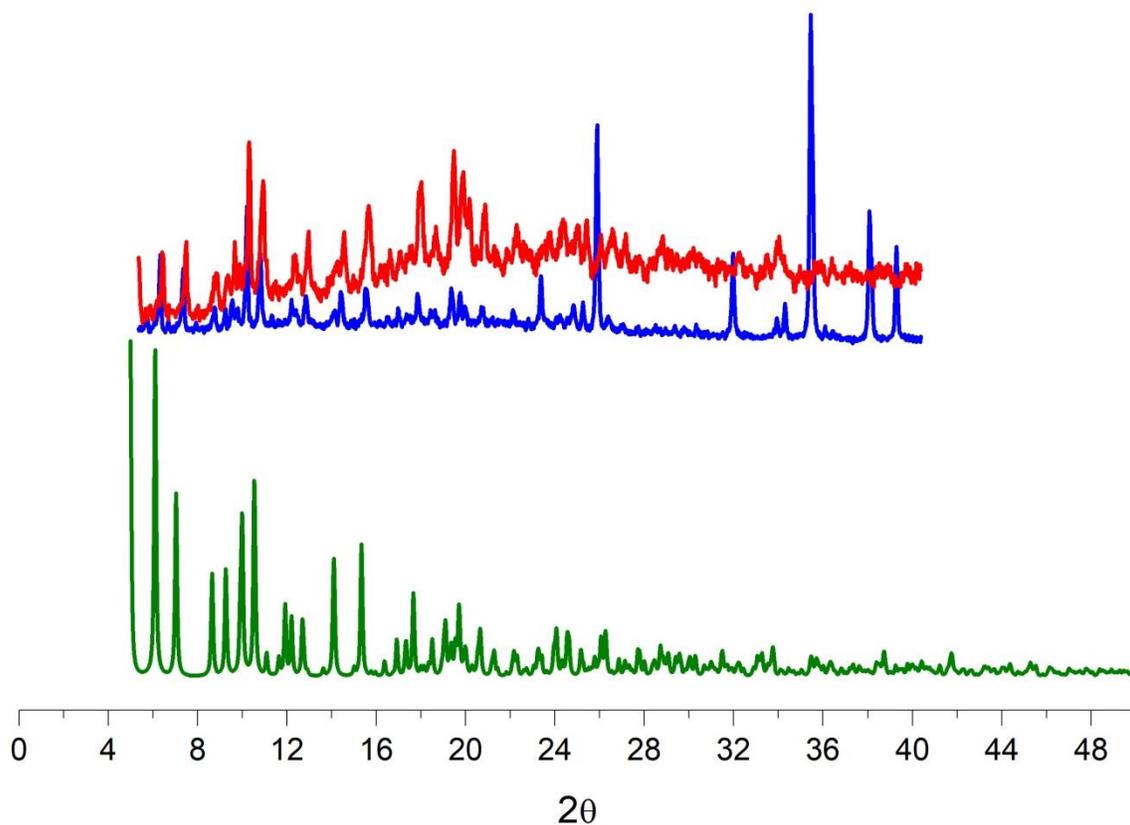


Fig. 41. Patrón de difracción de rayos x simulado de los cristales de BioMOF (Línea verde), difractograma de cristales BioMOF (Línea roja) y difractograma de la membrana (Línea azul).

6.3. Microscopio Electrónico de Barrido

La Fig. 42 muestra las imágenes del SEM obtenidas desde la parte superior de la membrana así como del espesor.

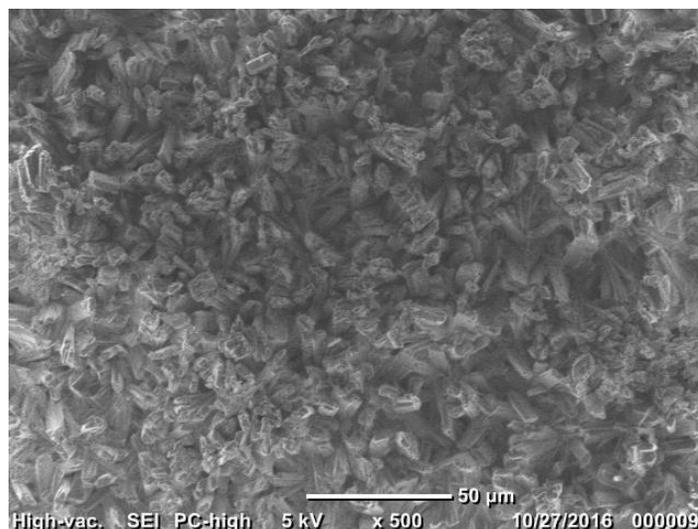


Fig. 42. Imágenes SEM de la superficie morfológica de la membrana de BioMOF. Parte superior (Imagen superior) y sección transversal (Imagen inferior).

Se pueden apreciar cristales en forma de prismas rectangulares distribuidos homogéneamente en la superficie. Además se observaron cristales largos en el rango de los 12 μm a los 13 μm y anchos en el rango de los 2 μm a los 3 μm .

En efecto la superficie morfológica uniforme y el tamaño del cristal sugieren que la formación de una membrana es posible debido a un crecimiento ordenado y compacto de los cristales. Un acomodo adecuado es esencial para la reducción de caminos no selectivos los cuales se caracterizan por ser amorfos o presentar espacios vacíos entre los cristales donde no existe crecimiento; estos espacios deben de evitarse porque disminuyen la selectividad.

Los cristales de BioMOF suelen tener un tamaño regular de 0.5-4.5 μm y ancho de 0.05-0.15 μm . El incremento del tamaño de los cristales en la membrana está relacionado a la recristalización y crecimiento de cristales por medio de la adición de capas en la funcionalización del soporte.

El crecimiento perpendicular indica un mecanismo de crecimiento epitaxial. El espesor de la membrana fue de 12.3 μm .

6.4. Espectroscopia Infrarroja

En la Fig. 43 se pueden apreciar los espectros de infrarrojo de la membrana de BioMOF (línea morada) y del soporte de α -alúmina (Línea verde). En el espectro de la membrana se ven los picos característicos de los grupos funcionales del BioMOF que no se muestran en el espectro de la α -alúmina sola.

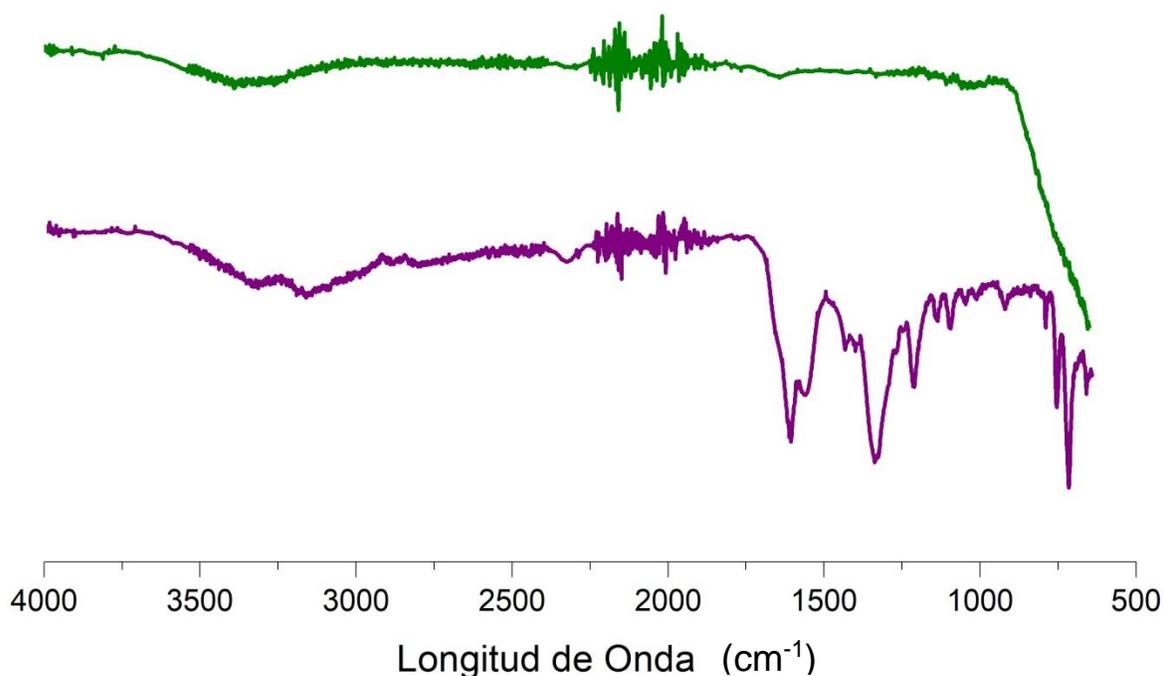


Fig. 43. Espectro Infrarrojo de Membrana de BioMOF (Línea morada) y de α -alúmina (Línea verde).

Para el espectro de la membrana en la región de 750 a 900 se puede apreciar una serie de picos que corresponden a las señales emitidas principalmente por el grupo funcional aromático del ácido trimésico (Fig. 43).

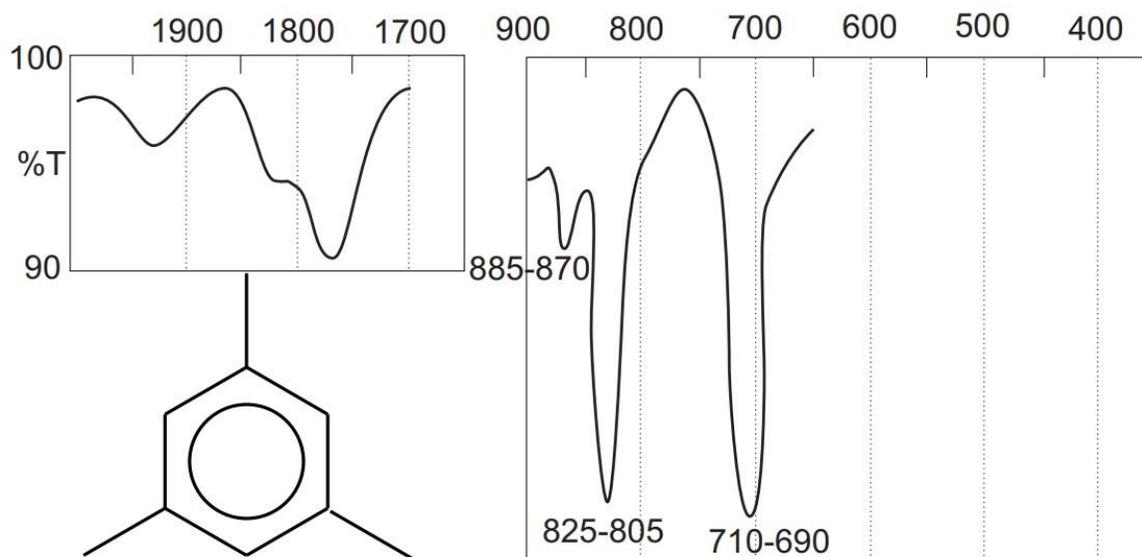


Fig. 43. Espectro Infrarrojo del grupo funcional aromático del BTC.

La región de 1000 a 1500 está regida por picos característicos de los enlaces C-C y C-N presentes tanto en la adenina como en el BTC.

El pico característico que se encuentra entre 1450-1200 pertenece a los grupos funcionales carboxilato contenidos en el BTC. El pico en particular en esta región nos demuestra que el BTC ha sido desprotonado y la señal mostrada por el infrarrojo corresponde a las cargas negativas de los oxígenos de los carboxilatos los cuales generen una red aniónica. Se tienen en si dos señales características, una ancha en 1320-1200 y otra más débil en 1440-1390.

El pico mostrado en el rango de 1600-1650 significa una señal intensa proveniente del estiramiento de los grupos carboxilato.

En general las tres bandas características muestran los distintos movimientos de los grupos carboxilatos.

La banda de pequeña intensidad ubicada entre la región de 3000 y 3500 muestra las trazas sobrantes de Dimetil Amonio residentes en los poros de la membrana.

6.5. Análisis de Permeabilidad

Los datos de permeabilidad de cada uno de los gases se muestran en la Tabla 1.

GAS	Membrana BioMOF Permeabilidad mol/(m ² sPa)	Selectividad
CO ₂	2.71259 x 10 ⁻⁶	4.21
H ₂	1.14109x10 ⁻⁵	1.00
N ₂	3.39432 x 10 ⁻⁶	3.36
C ₃ H ₈	4.0095 x10 ⁻⁶	3.48
C ₃ H ₆	3.4905 x10 ⁻⁶	4.31

Tabla 1. Permeabilidad de distintos gases usando la membrana de BioMOF a 296.15 K y 2 atm.

Para propósitos de comparación se sintetizó la membrana de BioMOF-1 del grupo Rosi [3] en un soporte de α -alúmina en forma de disco. Los resultados de la permeación se muestran en la Tabla 2.

GAS	Membrana BioMOF-1 Permeabilidad mol/(m ² sPa)	Selectividad
CO ₂	1.7140x10 ⁻⁶	5.9
H ₂	1.0163x10 ⁻⁵	1.0
N ₂	3.5036x10 ⁻⁶	2.8
C ₃ H ₈	2.6080x10 ⁻⁶	3.8
C ₃ H ₆	2.4478x10 ⁻⁶	4.1

Como se puede observar las permeabilidades de los dos tipos de BioMOF son muy parecidas sin embargo el BioMOF-1 muestra una permeación ligeramente más alta para todos los tipos de gases y una mejor selectividad. Se puede observar también

que ambas membranas tiene una preferencia a adsorber CO₂. La preferencia de la adsorción de CO₂ respecto a los otros gases se puede atribuir a la presencia de sitios amino básicos de adenina en la estructura de los BioMOFs.

Por otro lado, es necesario resaltar que a pesar de que los tamaños de poro son diferentes, para el BioMOF-1 es de 30 Å y para el nuestro es de 15 Å, los valores de permeación fueron similares para ambas membranas, esto se atribuye a la estructura cristalina de nuestro BioMOF que cuenta con nitrógenos de adenina y oxígenos de carboxilatos no coordinados sino libres y dirigidos hacia el poro lo que pudiera ser el factor determinante para una buena adsorción de CO₂.

7. Conclusiones

Se sintetizó una membrana de un nuevo BioMOF basado Zinc, adenina y ácido trimésico sobre un soporte de α alumina por el método de crecimiento secundario.

Se utilizaron diferentes técnicas de caracterización, como la difracción de rayos x en polvos (PXRD), espectroscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia infrarroja (IR), que confirman la presencia de cristales de BioMOF coordinados a la superficie del soporte.

Los picos del patrón de PXRD de la membrana de BioMOF confirmaron la presencia de la misma fase del BioMOF basado en Zinc, adenina y ácido trimésico.

Las imágenes del SEM revelaron cristales en forma de nanobarras con largos de 12 μm a 13 μm y anchos de 2 μm a 3 μm . El crecimiento perpendicular indica un mecanismo de crecimiento epitaxial. El espesor de la membrana fue de 12.3 μm . Un acomodo adecuado de los cristales es esencial para la reducción de caminos no selectivos los cuales se caracterizan por ser amorfos o presentar espacios vacíos donde no existe crecimiento y disminuye la selectividad.

En la gráfica del espectro infrarrojo se muestran tres bandas características que pertenecen a los grupos funcionales carboxilato contenidos en el BTC, un pico en particular en la región de 1450-1200 demuestra que el BTC ha sido desprotonado lo que contribuye a que las cargas negativas de los oxígenos de los carboxilatos generen una red aniónica.

Se realizaron análisis de permeación a la membrana de BioMOF sintetizada y

una membrana de BioMOF-1 para fines de comparación. Los valores de adsorción en $\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ s Pa}}$ para cada gas fueron los siguientes: CO₂ 2.71259 x 10⁻⁶, H₂ 1.14109x10⁻⁵, N₂ 3.39432 x 10⁻⁶, C₃H₈ 4.0095 x10⁻⁶ y C₃H₆ 3.4905 x10⁻⁶. La membrana posee una selectividad de 4.21 para CO₂, que es 3.21 veces mayor con respecto a H₂.

Un análisis termo gravimétrico demostró que el tamaño de poro del BioMOF de la membrana fue de 15 Å. Teniendo dicho tamaño de poro, la membrana de BioMOF que se sintetizó mostro un desempeño similar al BioMOF-1 con un tamaño de poro de 30 Å. Dado los resultados obtenidos, la membrana de BioMOF sintetizada se propone como un nuevo material hibrido poroso biocompatible de gran interés para su futura aplicación en adsorción y separación de gases desde una perspectiva ambiental y energética.

8. Referencias

1. Raupach, M.R., et al., *Global and regional drivers of accelerating CO₂ emissions*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2007. **104**(24): p. 10288-10293.
2. D'Alessandro, D.M., B. Smit, and J.R. Long, *Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials*. Angewandte Chemie International Edition, 2010. **49**(35): p. 6058-6082.
3. Bohrman, J.A. and M.A. Carreon, *Synthesis and CO₂/CH₄ separation performance of Bio-MOF-1 membranes*. Chemical Communications, 2012. **48**(42): p. 5130-5132.
4. LLAMAS MOYA, B., *Captura y Almacenamiento de CO₂: criterios y metodología para evaluar la idoneidad de una estructura geológica como almacén de CO₂*. Vol. 20. 2016: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Huelva.
5. Wang, X., H. Li, and X.-J. Hou, *Amine-Functionalized Metal Organic Framework as a Highly Selective Adsorbent for CO₂ over CO*. The Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(37): p. 19814-19821.
6. Kuppler, R.J., et al., *Potential applications of metal-organic frameworks*. Coordination Chemistry Reviews, 2009. **253**(23): p. 3042-3066.
7. Park, K.S., et al., *Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2006. **103**(27): p. 10186-10191.
8. Go, Y., et al., *Microporous ZIF-7 membranes prepared by in-situ growth method for hydrogen separation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(24): p. 10366-10373.
9. Sumida, K., et al., *Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks*. Chemical Reviews, 2012. **112**(2): p. 724-781.
10. Lin, Y., C. Kong, and L. Chen, *Amine-functionalized metal-organic frameworks: structure, synthesis and applications*. RSC Advances, 2016. **6**(39): p. 32598-32614.
11. Kitagawa, S., *Metal–organic frameworks (MOFs)*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(16): p. 5415-5418.
12. Rowsell, J.L.C. and O.M. Yaghi, *Metal–organic frameworks: a new class of porous materials*. Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **73**(1): p. 3-14.
13. Eddaoudi, M., et al., *Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage*. Science, 2002. **295**(5554): p. 469-472.
14. Millward, A.R. and O.M. Yaghi, *Metal–Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(51): p. 17998-17999.
15. Furukawa, H., et al., *The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks*. Science, 2013. **341**(6149).
16. Long, J.R. and O.M. Yaghi, *The pervasive chemistry of metal–organic frameworks*. Chemical Society Reviews, 2009. **38**(5): p. 1213-1214.
17. Yaghi, O.M., et al., *Reticular synthesis and the design of new materials*. Nature, 2003. **423**(6941): p. 705-714.
18. Botas, J.A., et al., *Langmuir*, 2010. **26**: p. 5300.
19. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society, 1938. **60**(2): p. 309-319.
20. Lowell, S., et al., *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*. Vol. 16. 2012: Springer Science & Business Media.

21. Batten, S.R. and R. Robson, *Interpenetrating Nets: Ordered, Periodic Entanglement*. Angewandte Chemie International Edition, 1998. **37**(11): p. 1460-1494.
22. Bauer, S., et al., *Inorg. Chem.*, 2008. **47**: p. 7568.
23. Ferey, G. and C. Serre, *Large breathing effects in three-dimensional porous hybrid matter: facts, analyses, rules and consequences*. Chemical Society Reviews, 2009. **38**(5): p. 1380-1399.
24. Serre, C., et al., *Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)-Based Solids: MIL-53 or CrIII(OH)-{O₂C-C₆H₄-CO₂}-xH₂O*. Journal of the American Chemical Society, 2002. **124**(45): p. 13519-13526.
25. Slater, A.G. and A.I. Cooper, *Function-led design of new porous materials*. Science, 2015. **348**(6238).
26. Ockwig, N.W., et al., *Reticular Chemistry: Occurrence and Taxonomy of Nets and Grammar for the Design of Frameworks*. Accounts of Chemical Research, 2005. **38**(3): p. 176-182.
27. Robson, R., *Design and its limitations in the construction of bi- and poly-nuclear coordination complexes and coordination polymers (aka MOFs): a personal view*. Dalton Transactions, 2008(38): p. 5113-5131.
28. O'Keeffe, M., et al., *Frameworks for Extended Solids: Geometrical Design Principles*. Journal of Solid State Chemistry, 2000. **152**(1): p. 3-20.
29. Forster, P.M., P.M. Thomas, and A.K. Cheetham, *Biphasic Solvothermal Synthesis: A New Approach for Hybrid Inorganic-Organic Materials*. Chemistry of Materials, 2002. **14**(1): p. 17-20.
30. Mueller, U., et al., *Metal-organic frameworks-prospective industrial applications*. Journal of Materials Chemistry, 2006. **16**(7): p. 626-636.
31. Biemmi, E., et al., *High-throughput screening of synthesis parameters in the formation of the metal-organic frameworks MOF-5 and HKUST-1*. Microporous and Mesoporous Materials, 2009. **117**(1-2): p. 111-117.
32. Fernandez, E., et al., *Palladium based membranes and membrane reactors for hydrogen production and purification: An overview of research activities at Tecnalia and TU/e*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(19): p. 13763-13776.
33. Rebollar-Pérez, G., E. Carretier, and P. Moulin, *Aplicaciones de la permeación de vapor: el tratamiento de compuestos orgánicos volátiles de origen antropogénico*. Revista mexicana de ingeniería química, 2010. **9**(1): p. 67-77.
34. Li, J.-R., J. Sculley, and H.-C. Zhou, *Metal-Organic Frameworks for Separations*. Chemical Reviews, 2012. **112**(2): p. 869-932.
35. García-Abuín, A., et al., *Permeabilidad de gases en membranas de zeolita ZSM-5*. Afinidad, 2013. **70**(561).
36. Wang, Z., et al., *Interfacial Design of Mixed Matrix Membranes for Improved Gas Separation Performance*. Advanced Materials, 2016. **28**(17): p. 3399-3405.
37. Robeson, L.M., *Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes*. Journal of Membrane Science, 1991. **62**(2): p. 165-185.
38. Ockwig, N.W. and T.M. Nenoff, *Membranes for Hydrogen Separation*. Chemical Reviews, 2007. **107**(10): p. 4078-4110.
39. Fried, J.R., *Basic Principles of Membrane Technology By Marcel Mulder (University of Twente, The Netherlands)*. Kluwer Academic: Dordrecht. 1996. 564 pp. \$255.00. ISBN 0-7823-4247-X. Journal of the American Chemical Society, 1997. **119**(36): p. 8582-8582.
40. Palacio Martínez, L., P. Prádanos del Pico, and A. Hernández Giménez, *Procesos de separación: membranas en el día a día*. 2014.

41. Kluiters, S., *Status review on membrane systems for hydrogen separation*. Energy Center of the Netherlands, Petten, The Netherlands, 2004.
42. Koros, W.J. and G.K. Fleming, *Membrane-based gas separation*. Journal of Membrane Science, 1993. **83**(1): p. 1-80.
43. Li, Y., et al., *Polymer supported ZIF-8 membranes prepared via an interfacial synthesis method*. Chemical Communications, 2015. **51**(5): p. 918-920.
44. Caro, J., *Hierarchy in inorganic membranes*. Chemical Society Reviews, 2016. **45**(12): p. 3468-3478.
45. Bétard, A. and R.A. Fischer, *Metal–Organic Framework Thin Films: From Fundamentals to Applications*. Chemical Reviews, 2012. **112**(2): p. 1055-1083.
46. Denny Jr, M.S., et al., *Metal–organic frameworks for membrane-based separations*. Nature Reviews Materials, 2016. **1**: p. 16078.
47. Adatoz, E., A.K. Avci, and S. Keskin, *Opportunities and challenges of MOF-based membranes in gas separations*. Separation and Purification Technology, 2015. **152**(Supplement C): p. 207-237.
48. Shekhah, O., et al., *The liquid phase epitaxy approach for the successful construction of ultra-thin and defect-free ZIF-8 membranes: pure and mixed gas transport study*. Chemical Communications, 2014. **50**(17): p. 2089-2092.
49. Zacher, D., et al., *Surface Chemistry of Metal–Organic Frameworks at the Liquid–Solid Interface*. Angewandte Chemie International Edition, 2011. **50**(1): p. 176-199.
50. Stock, N. and S. Biswas, *Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites*. Chemical Reviews, 2012. **112**(2): p. 933-969.
51. Horcajada, P., et al., *Flexible Porous Metal-Organic Frameworks for a Controlled Drug Delivery*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(21): p. 6774-6780.
52. An, J., S.J. Geib, and N.L. Rosi, *Cation-Triggered Drug Release from a Porous Zinc–Adeninate Metal–Organic Framework*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(24): p. 8376-8377.
53. Imaz, I., et al., *Metal-biomolecule frameworks (MBioFs)*. Chemical Communications, 2011. **47**(26): p. 7287-7302.
54. An, J., S.J. Geib, and N.L. Rosi, *High and Selective CO₂ Uptake in a Cobalt Adeninate Metal–Organic Framework Exhibiting Pyrimidine- and Amino-Decorated Pores*. Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(1): p. 38-39.
55. Lai, Z., M. Tsapatsis, and J.P. Nicolich, *Siliceous ZSM-5 Membranes by Secondary Growth of b-Oriented Seed Layers*. Advanced Functional Materials, 2004. **14**(7): p. 716-729.
56. Horas, J.A. and M. Rizzotto, *RELACION ENTRE EL TIEMPO DE RETARDO (TIME LAG) Y LA DISTRIBUCIÓN ENERGÉTICA DE SITIOS DE SORCIÓN EN LA DIFUSIÓN DE GASES A TRAVÉS DE FILMS POLIMÉRICOS*. ANALES AFA, 2004. **16**(1).
57. Giles-Mazón, E.A., et al., *Synthesis and characterization of a Bio-MOF based on mixed adeninate/tricarboxylate ligands and zinc ions*. Inorganica Chimica Acta, 2018. **469**(Supplement C): p. 306-311.