

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ
ESCUELA DE POSGRADO



**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN MATERIAL
COMPUESTO A BASE DE CARBÓN ACTIVADO Y
ARMAZONES METAL ORGÁNICOS APLICADOS EN LA
ADSORCIÓN DE DIMETILAMINA**

Tesis para optar el Título de Magíster en Ingeniería y Ciencia de los Materiales,
que presenta:

Angela Vanesa Pinedo Flores

Asesora: Dra. María del Rosario Sun Kou

Jurados: Mg. Gisella Lucero Lucas

Mg. Emilia Hermoza Guerra

Lima, Febrero 2016

RESUMEN

El presente trabajo de tesis tiene por objetivo la preparación de un nuevo material compuesto (composite) a base de armazones metales orgánicos (MOF-235) soportados en carbones activados (CA), estos últimos provenientes de la semilla de aguaje. El composite fue elaborado para mejorar la capacidad de adsorción de DMA obtenida inicialmente con los materiales precursores del composite.

El CA fue preparado a partir de las semillas de aguaje (*Mauritia Flexuosa*) por activación química con ácido fosfórico a las razones de impregnación de 0,5; 0,75; 1,0; 1,5 $\text{gH}_3\text{PO}_4/\text{g}_{\text{precursor}}$ y a la temperatura de activación de 600°C .

La caracterización de los materiales adsorbentes se realizó mediante las técnicas instrumentales: FTIR, TGA, SEM, EDX, DRX y sorción de N_2 . Para conocer la química superficial de los carbones activados se obtuvo el valor del punto de carga cero y se realizó la titulación Boehm para la determinación de la acidez superficial.

Los carbones activados son estructuras amorfas que por DRX presentan dos planos gráfiticos (d_{100} y d_{002}). Estos materiales presentaron áreas superficiales mayores a $600 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, con alta microporosidad en su conformación. La porosidad del material fue también observada en las micrografías SEM. Se identificaron grupos oxigenados y fosforados en su composición por espectroscopía infrarroja (FTIR), siendo confirmados por titulación Boehm.

Por otra parte, el armazón metal orgánico MOF-235 fue sintetizado por el método solvotérmico empleando como metal de aporte al hierro y como ligando orgánico al ácido tereftálico.

En la caracterización del MOF por difracción de rayos X se identificó que presenta una estructura cristalina con fórmula estructural $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4)_3(\text{DMF})_3][\text{FeCl}_4]\cdot(\text{H}_2\text{O})$. Además por esta técnica, se pudo identificar la celda unitaria del MOF, siendo de estructura hexagonal. Los MOF también fueron observados en las micrografías SEM donde los cristales mostraron una estructura hexagonal vista como romboides en las imágenes. Los grupos funcionales obtenidos del FTIR, así como el análisis TGA y el difractograma de rayos X evidenciaron la pureza del MOF-235 obtenido.

Para la preparación de los composites se consideraron dos métodos de preparación, el primero por rotaevaporación y el segundo por síntesis directa del MOF sobre la

superficie del CA. Las pruebas de caracterización permitieron determinar la relación de CA:MOF óptima para la preparación del composite, identificando al método de síntesis directa como el que produjo un composite con una distribución más homogénea de MOF sobre el carbón, sin obstrucción de poros. El composite preparado por este último método presenta las características fisicoquímicas y propiedades de ambos materiales, juntos permiten potenciar la capacidad de adsorción del material resultante. Considerando como variable el grado de impregnación, se obtuvieron los siguientes composites: CA-0,5-MOF; CA-0,75-MOF; CA-1,0-MOF y CA-1,5-MOF.

La capacidad de adsorción de los composites fue mayor que la de los carbones activados y MOF. Para una concentración de 2000 ppm de DMA, el orden considerando la capacidad de adsorción de los composites fue el siguiente:

$$\text{CA-1,5-MOF} > \text{CA-1,0-MOF} > \text{CA-0,75-MOF} > \text{CA-0,5-MOF}.$$

Los modelos cinéticos que presentaron una mejor correlación con los resultados experimentales de CA, MOF y CA-MOF fueron los de pseudo segundo orden y Elovich indicando que la adsorción de DMA se realiza en sitios heterogéneos principalmente quimisorbidos en la superficie del adsorbente. Los resultados experimentales de las isothermas de adsorción para los carbones activados se correlacionaron mejor con los modelos de Langmuir y Temkin indicando una adsorción sobre una superficie energéticamente homogénea. Por su parte, los resultados de la isoterma del MOF-235 se correlacionaron mejor con el modelo de Langmuir y fue confirmada por el modelo de Redlich-Peterson, indicado que la adsorción ocurre en los sitios activos con energía equivalente.



Dedicatoria

A mi familia por brindarme su apoyo,

A mi abuelo Teodoro porque desde donde estés sé que estás conmigo,

A Rolando por creer en mí y motivarme cada día a desarrollarme profesionalmente.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer en primer lugar al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONCYTEC) por la subvención otorgada en virtud del convenio de gestión PUCP-FONDECYT N°012-2013-FONDECYT que financió los estudios de la maestría. Al FONDECYT, por la oportunidad de haber trabajado en el proyecto 401-2012-CONCYTEC-OAJ. Al Vicerrectorado de Investigación de la PUCP, por la oportunidad de haber trabajado en el proyecto DGI-2013-0016.

Agradecer a mi mentora de todos estos años, la Dra. Rosario Sun, por las enseñanzas en el campo de los materiales adsorbentes, por la dedicación y la guía en esta investigación.

A los compañeros del Laboratorio de Físicoquímica: Fabi, Fabiola, Omar, Javier, Franco, Alexis y Jorge, por el gran grupo de trabajo que se ha formado. De manera especial, quisiera agradecer a los compañeros que me permitieron conocer el mundo de los materiales adsorbentes: Daniel y Anita. De igual forma, agradecer al mejor compañero de laboratorio Rodrigo, con quien hemos hecho un buen equipo de trabajo y entablado una gran amistad.

A los trabajadores de la Sección Química: Milka Cajahuanca, Nino Castro, Humberto Martínez y Gilmer Barrantes por su disposición y colaboración para desarrollar este trabajo de tesis.

Al grupo de Análisis y Caracterización Óptica de Materiales de la Universidad Politécnica de Madrid, en especial al Dr. Antonio Nieto-Márquez por acogerme en su laboratorio y enseñarme parte de las técnicas de caracterización de los materiales en estudio.

Al Laboratorio de Materiales de la Sección Física, a cada uno de sus integrantes: Andrés Guerra, José Angulo y Aissa Muñoz, por la disponibilidad y la ayuda mostrada en los ensayos requeridos.

Al Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos y al colaborador José Castañeda por el apoyo en el análisis de los difractogramas.

Al Laboratorio de Materiales de la Sección Mecánica en especial al Dr. Francisco Rumiche por la colaboración con las pruebas de caracterización.

ÍNDICE

	Página
RESUMEN.....	ii
AGRADECIMIENTOS.....	v
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
ÍNDICE DE TABLAS.....	xiii
GLOSARIO.....	xvi
INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVOS.....	4
I. MARCO TEÓRICO.....	5
I.1. Materiales adsorbentes estudiados.....	5
I.1.1. Carbón activado.....	5
I.1.1.1. Estructura.....	5
I.1.1.2. Propiedades.....	6
I.1.1.3. Preparación del carbón activado.....	8
I.1.1.3.1. Materia prima.....	8
I.1.1.3.2. Semilla de aguaje.....	8
I.1.1.3.3. Métodos de activación.....	9
I.1.2. Armazones metal-orgánicos.....	10
I.1.2.1. Estructura.....	10
I.1.2.2. Métodos de síntesis.....	12
I.1.2.3. Propiedades.....	15
I.1.2.4. Aplicaciones.....	15
I.1.2.5. MOF-235.....	16
I.1.3. Materiales compuestos con armazones metal orgánicos.....	18
I.2. Adsorción.....	19
I.2.1. El proceso de adsorción.....	20
I.2.2. Tipos de Adsorción.....	20
I.2.3. Adsorción de Especies Orgánicas.....	21
I.3. Modelos Cinéticos de Adsorción.....	22
I.3.1. Modelo Cinético de Pseudo Primer Orden.....	22
I.3.2. Modelo Cinético de Pseudo Segundo Orden.....	23
I.3.3. Modelo Cinético de Difusión Intraparticular.....	23

I.3.4. Modelo Cinético de Elovich	24
I.4. Isotermas de Adsorción	24
I.4.1. Isotermas de adsorción en un sistema sólido – gas	25
I.4.1.1. Ciclo de Histéresis	28
I.4.2. Isotermas de adsorción en un sistema sólido- líquido	28
I.5. Modelos de isotermas de adsorción	30
I.5.1 Modelo de Langmuir	30
I.5.2 Modelo de Freundlich.....	31
I.5.3 Modelo de Temkin	31
I.5.4 Modelo de Redlich- Peterson (RP).....	32
I.5.5 Modelo de Dubinin- Radushkevich.....	32
I.5.6 Modelo de Elovich.....	33
I.6. Adsorbato: La Dimetilamina	34
II. PARTE EXPERIMENTAL.....	35
II.1. Preparación de los Adsorbentes	35
II.1.1. Carbón Activado	35
II.1.1.1 Impregnación	35
II.1.1.2 Activación Química	35
II.1.1.3 Lavado, secado y tamizado.....	36
II.1.2. Síntesis del armazón metal-orgánico (MOF)	36
II.1.3. Elaboración del material compuesto a base de CA y MOF.....	37
II.2. Determinación de la concentración de la dimetilamina (DMA).....	38
II.3. Caracterización fisicoquímica de los materiales adsorbentes.....	41
II.3.1. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	41
II.3.2. Determinación de grupos funcionales por titulación Boehm	42
II.3.3. Determinación de la carga superficial	43
II.3.4. Análisis Termogravimétrico (TGA)	43
II.3.5. Análisis Textural.....	43
II.3.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM) con espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX).....	44
II.3.7. Difracción de Rayos X (DRX).....	45
II.4. Estudio de la Adsorción de Dimetilamina	45
II.4.1. Cinéticas de Adsorción	46
II.4.2. Isotermas de Adsorción	47
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
III.1. Preparación de carbón activado.....	48

III.2. Síntesis de armazón metal orgánico (MOF-235)	49
III.3. Preparación del material compuesto (CA-MOF).....	50
III.4. Caracterización fisicoquímica de los materiales adsorbentes.....	55
III.4.1. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	55
III.4.2. Determinación de grupos funcionales del CA por titulación Boehm.....	63
III.4.3. Determinación del punto de carga cero (pH _{PZC})	66
III.4.4. Análisis Termogravimétrico (TGA)	68
III.4.5. Sorción de N ₂ , Área Superficial y Distribución de Poros.....	72
III.4.6. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).....	76
III.4.7. Análisis por Difracción de Rayos X	89
III.5. Ensayos de Adsorción	95
III.5.1. Ensayos de Cinética de Adsorción con Modelamientos	96
III.5.1.1. Ensayos de cinética con carbón activado.....	96
III.5.1.2. Ensayo de cinética con MOF-235	99
III.5.1.3. Ensayos de cinética con materiales compuestos	102
III.5.2. Ensayos de Isotermas de Adsorción con Modelamientos.....	106
III.5.2.1. Ensayos de isotermas con carbones activados	106
III.5.2.2. Ensayo de isoterma de adsorción utilizando MOF-235	111
III.5.2.3. Ensayos de isotermas con materiales compuestos	113
IV. CONCLUSIONES.....	116
V. RECOMENDACIONES	119
VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120
VII. ANEXOS	129
ANEXO 1.....	129
ANEXO 2.....	129
ANEXO 3.....	130
ANEXO 4.....	132
ANEXO 5.....	148
ANEXO 6.....	149
ANEXO 7.....	174
ANEXO 8.	182

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. (a) Estructura del grafito, (b) la estructura del carbón activado es no grafitizable (estructura desordenada).	6
Figura 2. Representación esquemática de la distribución porosa en un adsorbente de carbón activado.	6
Figura 3. Representación esquemática de los principales grupos funcionales presente en la superficie de los carbones activados.	7
Figura 4. El aguaje, materia prima para la preparación del carbón activado.	8
Figura 5. Representación esquemática de la síntesis de los MOF: Combinación entre un metal de transición (nodo) y una especie orgánica (ligante) para formar la estructuras en 1D, 2D o 3D MOFs.	11
Figura 6. Ejemplos de grupos metal- carboxilatos y su correspondiente unidad de construcción secundaria (SBU), Geometría (A), las unidades orgánicas y su correspondiente unidad secundaria de construcción de geometría (SBU).	12
Figura 7. Síntesis de MOF-235.	17
Figura 8. Estructura del MOF-235 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{DMF})_3][\text{FeCl}_4](\text{DMF})_3$.	17
Figura 9. MOFs de a) CTMP fibras, b) en micro esferas (perlas) de sílice, en polímeros porosos.	18
Figura 10. Representación gráfica de la elaboración del composite de carbón activado y MOFs.	19
Figura 11. Tipos de isotermas de adsorción en un sistema sólido – gas.	26
Figura 12. Ciclos de Histéresis, según la clasificación IUPAC.	28
Figura 13. Sistema de clasificación de isotermas de adsorción sólido –líquido.	29
Figura 14. Etapas de la preparación del carbón activado a partir de semilla de aguaje. Impregnación (izquierda y centro) y activación térmica (derecha).	36

Figura 15. Esquema del proceso utilizado en la preparación del carbón activado.	36
Figura 16. Proceso de Síntesis de MOF-235. (a)Inicio de la reacción de síntesis, (b) Síntesis luego de las 24 h, (c) Separación del MOF por centrifugación y (d) Muestra de MOF secada.	37
Figura 17. Mecanismo de reacción de la DMA con la ninhidrina en medio básico.	38
Figura 18. Espectros de absorción de las soluciones de DMA a las concentraciones entre 0 y 500ppm.	40
Figura 19. Curva de calibración de la DMA, siendo la DMA derivatizada con ninhidrina para su detección en el espectrómetro de UV-visible.	41
Figura 20. Espectros FTIR de los carbones activados: CA-0,5; CA-0,75; CA-1,0 y CA-1,5.	56
Figura 21. Espectro FTIR de precursor: semilla de aguaje.	57
Figura 22. Espectro FTIR del armazón metal orgánico MOF-235.	58
Figura 23. Espectros FTIR de los materiales compuestos preparados a partir de MOF y CA-0,5.	61
Figura 24. Espectros FTIR de los materiales compuestos preparados a partir de MOF-235 y CA-0,75.	61
Figura 25. Espectros FTIR de los materiales compuestos preparados a partir de MOF-235 y CA-1,0.	62
Figura 26. Espectros FTIR de los materiales compuestos preparados a partir de MOF-235 y CA-1,5.	62
Figura 27. Variación de la cantidad de grupos ácidos totales y de los grupos ácidos funcionales (carboxílicos, lactónicos y fenólicos).	65
Figura 28. pH inicial vs. pH final de los carbones activados con distinto grado de impregnación.	67
Figura 29. Análisis termogravimétrico de la semilla de aguaje.	68
Figura 30. Análisis Termogravimétrico de los carbones activados.	69
Figura 31. Análisis termogravimétrico del armazón metal orgánico MOF-235.	70
Figura 32. Análisis termogravimétrico bajo atmósfera de nitrógeno de los materiales compuestos.	72

Figura 33. (a) Isotherma de adsorción de N ₂ y (b) distribución de poros de la muestra CA-0,50.	73
Figura 34. (a) Isotherma de adsorción de N ₂ y (b) distribución de poros de la muestra CA-0,75.	74
Figura 35. (a) Isotherma de adsorción de N ₂ y (b) distribución de poros de la muestra CA-1,0.	74
Figura 36. (a) Isotherma de adsorción de N ₂ y (b) distribución de poros de la muestra CA-1,5.	74
Figura 37. Isothermas de adsorción de N ₂ de los diferentes carbones activados elaborados.	75
Figura 38. Micrografía SEM del carbón activado CA-0,5 con 400X y 800X de aumento.	77
Figura 39. Micrografía SEM del carbón activado CA-0,75 con 400X y 505X de aumento.	78
Figura 40. Micrografía SEM del carbón activado CA-1,0 con 400X y 1600X de aumento.	78
Figura 41. Micrografía SEM del carbón activado CA-1,5 con 400X y 1000X de aumento.	78
Figura 42. Composición elemental de carbones activados con diferente grado de impregnación.	79
Figura 43. Micrografías SEM del armazón metal orgánico MOF-235 a los aumentos: (a) 3000X y (b) 12000X.	80
Figura 44. Micrografías SEM de MOF-235 luego del contacto con agua. Aumentos: (a) 6000X y (b) 12000X.	81
Figura 45. Micrografías SEM de los composites elaborados por el método de rotaevaporación: CA-0.75-MOF-235-5. (a) 400X (b) 400X, CA-0,75-MOF-235-4. (c) 400X (d) 1500X.	83
Figura 46. Micrografías SEM de composites elaborados por el método de rotaevaporación luego de contacto con agua: CA-0,75-MOF-235-4 a 800X y CA-MOF-235-5 a 1500X [98].	84
Figura 47. Micrografías SEM de composites con distinta relación CA: MOF.	85
Figura 48. Micrografías SEM de los composites CA-0,5-MOF-235 con aumentos: (a) 800X y (b) 3000X.	86
Figura 49. Micrografías SEM de los composites CA-0,75-MOF-235 con aumentos: (a) 800X y (b) 3000X.	87

Figura 50. Micrografías SEM de los composites CA-1,0-MOF-235 con aumentos: (a) 800X y (b) 3000X.	87
Figura 51. Micrografías SEM de los composites CA-1,5-MOF-235 con aumentos: (a) 800x y (b) 3000X.	88
Figura 52. Micrografías SEM del composite CA-0,75-MOF-235 elaborado por el método de crecimiento directo luego del contacto con agua, con aumentos de: (a) 800X y (b) 3000X.	88
Figura 53. Difractograma de los carbones activados con distinto grado de impregnación.	90
Figura 54. Difractograma del armazón metal orgánico MOF-235	90
Figura 55. Comparación de difractogramas de MOF-235 elaborado con el reportado.	91
Figura 56. Celda unitaria simulada de MOF-235.	92
Figura 57. Difractogramas de los materiales compuestos elaborados a partir de carbones activados con distinto grado de impregnación.	93
Figura 58. Difractogramas comparativos de MOF-235 (vista superior) y el material compuesto CA-0,75-MOF-235-6 (vista inferior)	94
Figura 59. Comparación de difractogramas de MOF-235 (color negro) con el MOF que fue incorporado en el CA-0,75-MOF-235-6 (color rojo).	94
Figura 60. Cinéticas de adsorción de los carbones activados con diferente grado de impregnación.	96
Figura 61. Cinética de adsorción del armazón metal orgánico MOF-235.	100
Figura 62. Cinéticas de adsorción de los materiales compuestos de MOF-235 y CA.	103
Figura 63. Comparación de las curvas cinéticas de los carbones activados y los materiales compuestos distinguidas por el grado de impregnación.	105
Figura 64. Isotermas de adsorción de los carbones activados con diferente grado de impregnación.	106
Figura 65. Isoterma de adsorción de MOF-235.	111

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Análisis previo de la semilla de aguaje.	9
Tabla 2. Aplicaciones de los MOF.	15
Tabla 3. Propiedades físicas y química del adsorbato en estudio, DMA	34
Tabla 4. Valores de las concentraciones de DMA empleadas en la curva de calibración con sus respectivas absorbancias a 323 nm.	39
Tabla 5. Relación de bases utilizadas para el método Boehm.	42
Tabla 6. Resultados de la preparación del CA.	48
Tabla 7. Cantidades de los reactivos empleados en la síntesis de MOF-235 y la masa final obtenida de la síntesis del MOF.	50
Tabla 8. Reactivos empleados en la síntesis del CA-MOF-235 por el método 1.	51
Tabla 9. Cantidades de reactivos empleados en la síntesis de CA-MOF-235 por el método 2.	53
Tabla 10. Asignación de bandas a los grupos funcionales presentes en los carbones activados.	56
Tabla 11. Comparativo de los valores de número de onda reportados para el espectro FTIR de MOF-235 con los valores de los MOF elaborados.	58
Tabla 12. Señales representativas en el espectro FTIR de los grupos funcionales de MOF-235.	59
Tabla 13. Señales obtenidas de los materiales compuestos preparados a partir de los carbones CA-0,5 y CA-0,75, comparados con las señales reportadas por el MOF.	59
Tabla 14. Señales obtenidas de los materiales compuestos preparados a partir de los carbones CA-1,0 y CA-1,5, comparados con las señales reportadas por el MOF.	60
Tabla 15. Bandas representativas de los materiales compuestos elaborados con sus respectivas asignaciones asociadas a los materiales de partida.	63
Tabla 16. Grupos funcionales presentes en los carbones activados a distinto grado de impregnación determinados por el método Boehm.	64
	xiii

Tabla 17.	Valores experimentales de pH obtenidos en la determinación del pH_{PZC} .	66
Tabla 18.	Valores de pH_{PZC} de los carbones activados obtenidos de forma analítica.	67
Tabla 19.	Rangos de temperatura y porcentajes de pérdida de peso de MOF-235.	70
Tabla 20.	Estimación del contenido de MOF-235 en los composites CA-MOF.	72
Tabla 21.	Parámetros texturales de los carbones activados elaborados	73
Tabla 22.	Composición elemental de los carbones activados determinada por EDX.	79
Tabla 23.	Composición elemental de MOF-235 determinada por EDX.	80
Tabla 24.	Composición elemental de MOF-235 luego de contacto con agua, determinado por EDX.	82
Tabla 25.	Parámetros espaciales y grupo espacial del MOF-235 elaborado y del reportado.	91
Tabla 26.	Señales del ángulo de difracción obtenidas de los difractogramas de MOF solo e incorporado en el composite, comparadas con las señales de MOF reportadas.	95
Tabla 27.	Valores experimentales de la capacidad de adsorción en función del tiempo de contacto en los carbones activados.	97
Tabla 28.	Constantes y coeficientes de correlación de los modelos cinéticos en la adsorción de DMA empleando carbones activados.	97
Tabla 29.	Valores experimentales de la capacidad de adsorción en función del tiempo de contacto para el MOF-235.	100
Tabla 30.	Constantes y coeficientes de correlación de los modelos cinéticos empleados en la adsorción de DMA con MOF-235.	101
Tabla 31.	Valores experimentales de la capacidad de adsorción en función del tiempo de contacto de los materiales compuestos.	103
Tabla 32.	Constantes y coeficientes de correlación de los modelos cinéticos empleados en la adsorción de DMA con materiales compuestos de MOF-235 y CA.	104
Tabla 33.	Valores experimentales de las concentraciones inicial y final con su respectiva capacidad de adsorción del carbón activado CA-0,5.	107

Tabla 34.	Valores experimentales de las concentraciones inicial y final con su respectiva capacidad de adsorción del carbón activado CA-0,75.	107
Tabla 35.	Valores experimentales de las concentraciones inicial y final con su respectiva capacidad de adsorción del carbón activado CA-1,0.	107
Tabla 36.	Valores experimentales de las concentraciones inicial y final con su respectiva capacidad de adsorción del carbón activado CA-1,5.	108
Tabla 37.	Constantes y coeficientes de correlación de los modelos de isotermas empleados en la adsorción de DMA con carbones activados.	109
Tabla 38.	Valores experimentales de las concentraciones inicial y final con su respectiva capacidad de adsorción del armazón metal orgánico MOF-235.	111
Tabla 39.	Constantes y coeficientes de correlación de los modelos de isotermas empleados en la adsorción de DMA utilizando el armazón metal orgánico MOF-235.	112

GLOSARIO

Símbolo	Descripción	Unidades
q_e	Capacidad de adsorción del adsorbato en el equilibrio	$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
C_0	Concentración inicial del adsorbato	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
C_e	Concentración del adsorbato en el equilibrio	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
q_t	Capacidad de adsorción del adsorbato a un tiempo t	$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
k_1	Constante de velocidad del modelo de pseudo primer orden	min^{-1}
k_2	Constante de velocidad del modelo de pseudo segundo orden	$\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
k_{dif}	Constante del modelo de difusión intraparticular	$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$
K_L	Constante de la isoterma de Langmuir	$\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$
K_F	Constante de la isoterma de Freundlich	$\text{mg}^{-1/n}\cdot\text{L}^{1/n}\cdot\text{g}^{-1}$
R	Constante universal de los gases	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
b_T	Constante relacionada con el calor de adsorción de la isoterma de Temkin	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
A_T	Constante de enlace en el equilibrio de la isoterma de Temkin	$\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$
β	Grado de heterogeneidad de la isoterma Redlich-Peterson	-
B_{DR}	Constante de la isoterma de Dubinin-Radushkevich	$\text{mol}^2\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{J}^{-2}$
K_E	Constante de equilibrio de la isoterma de Elovich	$\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$
DL_{50}	Dosis letal mediana, dosis letal para la mitad de una población de animales de prueba	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
R^2	Coefficiente de Correlación	
χ^2	Prueba estadística con la distribución de chi cuadrado no lineal	

INTRODUCCIÓN

Uno de los mayores problemas a nivel mundial hoy en día es la contaminación del agua, causada principalmente por el vertimiento de relaves mineros, aguas servidas urbanas, residuos de la agroindustria y efluentes industriales a las diversas fuentes de agua. Este problema se agrava más en países sudamericanos como el nuestro, en los que no se controla adecuadamente los efluentes industriales y domésticos, y no se aplica rigurosamente la legislación gubernamental que evite la descarga incontrolada de contaminantes.

La mitigación y disposición de la mayoría de estos contaminantes se realiza mediante el tratamiento de las aguas residuales. El problema encontrado con estos tratamientos es que pueden ocasionar la transformación de ciertos compuestos poco dañinos en compuestos altamente tóxicos, si no se efectúa un análisis exhaustivo del método y en consecuencia se elige uno inadecuado. Este es el caso de la desinfección de aguas contaminadas con dimetilamina.

La dimetilamina (DMA) es un compuesto utilizado en diversas industrias: textiles, farmacéuticas y agroquímicas [1]. La importancia de la remoción de este compuesto de los efluentes industriales radica en que en el tratamiento que se da a las aguas residuales (mediante el uso de cloraminas, cloro u ozono en la etapa de desinfección), puede oxidar la DMA a N-nitrosodimetilamina (NDMA) [2–4], un compuesto que se encuentra en la lista de los contaminantes prioritarios de la Agencia para la Protección Ambiental (EPA), debido a que su límite máximo permisible en agua potable para esta sustancia está en el intervalo de 9-10ng/L [3], con un nivel de riesgo de cáncer a concentraciones tan bajas como 0,7ng/L [3,4]. Este rango de concentraciones es bastante bajo con respecto al de DMA, cuyo límite de exposición permisible en agua en un tiempo promedio de 8h/día es 10 mg/L, de acuerdo con la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA) [5].

El método de tratamiento de las aguas contaminadas con NDMA que se usa comúnmente es muy costoso debido a la necesidad de una infraestructura sofisticada y un alto gasto energético, por ello es conveniente evitar su formación mediante la eliminación de la DMA de las aguas residuales.

Los tratamientos utilizados actualmente para la eliminación de la DMA: degradación fotocatalítica, mineralización, adsorción con resinas, entre otros[6–8], no han mostrado evidencia de la total remoción de NDMA, y por ello, en este trabajo se planteó el uso de un proceso de adsorción como alternativa para controlar y minimizar la contaminación con DMA en soluciones acuosas.

La adsorción es un proceso de bajo costo y es más sencillo de implementar en comparación con los métodos anteriormente mencionados de eliminación de NDMA. Su efectividad está relacionada con el material adsorbente y las condiciones en las que se desarrolle la adsorción. En el proceso de adsorción se requiere el uso de un material adsorbente muy poroso y que posea grupos funcionales específicos para la remoción del contaminante en estudio. Entre los materiales adsorbentes, uno de los más empleados es el carbón activado (CA) debido a su amplia versatilidad en la remoción de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos, debido a su gran área superficial y porosidad, por lo cual, son usados como soportes catalíticos [9].

La gran mayoría de estos carbones presentan grupos funcionales superficiales oxigenados, tales como: carboxilo, hidroxilo, lactona, carbonilo, quinona, pirona y cromeno [10], sin embargo, esta amplia funcionalidad no permite su utilización como adsorbente con una selectividad específica hacia la DMA, que es el compuesto que se desea adsorber en esta investigación. Esta dificultad, hace necesario que se diseñen nuevos materiales a base de carbones activados que posean la selectividad deseada hacia el adsorbato en estudio y que a su vez incrementen el valor agregado del carbón activado inicial.

Una forma de solucionar este problema sería mediante la incorporación de estructuras moleculares que presentan fuerte afinidad hacia DMA, con un tamaño de poro adecuado para adsorberla y que puedan ser incorporadas dentro del carbón activado.

En los últimos años se ha desarrollado una serie de compuestos denominados armazones metal-orgánicos (MOF), los cuales tienen la ventaja de hacer posible el diseño de estructuras porosas coincidentes a las dimensiones moleculares y a la naturaleza química del compuesto que se desea adsorber [11–14]. Lamentablemente, la estabilidad térmica y química de los MOF se ve comprometida al ser utilizados a altas temperaturas lo cual hace necesaria la búsqueda de nuevos materiales que puedan servir de soporte idóneos para estas nanoestructuras.

La elección del MOF es un paso importante previo a la elaboración del material compuesto. Inicialmente se preparó el MOF α - $Mg_3(O_2CH)_6$ a partir de nitrato de magnesio y ácido fórmico, sin embargo, este MOF no resistió los ensayos de estabilidad en agua a las condiciones de ensayo. Por ello, fue necesario reestructurar el trabajo y encontrar un MOF que sea insoluble al agua. Se determinó trabajar finalmente con el MOF-235, pues este material había sido empleado exitosamente por otros investigadores en la adsorción de colorantes en medio acuoso.

Por otro lado, recientes investigaciones en el desarrollo de materiales compuestos (composites) a base de MOF soportado en materiales carbonosos mostraron que la elaboración de los materiales compuestos potencian las propiedades individuales de cada material precursor en el desarrollo de aplicaciones en las áreas de sensores, captura de contaminantes, suministro de fármacos y catalizadores [15–17].

En el presente trabajo de tesis se plantea la preparación de un material compuesto (CA-MOF-235) a base de MOF soportado en carbón activado preparado a base de semilla de aguaje. Este nuevo composite se presenta como una alternativa prometedora para la generación de nuevos materiales adsorbentes para la remoción de contaminantes aminos de cadenas alifáticas, en particular la DMA.



OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Preparación y caracterización fisicoquímica de un nuevo material compuesto, a base de armazones metal orgánicos soportados en carbones activados a diferente grado de impregnación y provenientes de la semilla de aguaje, para la adsorción de dimetilamina (DMA) en medio acuoso.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Preparar carbón activado (CA) a partir de semillas de aguaje mediante activación química con ácido fosfórico.
2. Sintetizar el armazón metal orgánico (MOF-235).
3. Preparar el material compuesto a base de CA y MOF-235, y determinar los parámetros óptimos de la incorporación del MOF en la superficie de los carbones activados (CA-MOF).
4. Realizar la caracterización fisicoquímica del CA, MOF y del material compuesto CA-MOF, aplicando las siguientes técnicas instrumentales: análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR), titulación Boehm, punto de carga cero (pH_{PZC}), sorción de N_2 , microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX).
5. Estudiar la cinética de adsorción de la DMA a fin de determinar el tiempo de equilibrio y correlacionar los resultados experimentales con los modelos para establecer los parámetros cinéticos.
6. Determinar las isothermas de adsorción de la DMA y correlacionar los resultados experimentales con los modelos de isothermas para establecer el mecanismo de adsorción.

I. MARCO TEÓRICO

I.1. Materiales adsorbentes estudiados

El material compuesto planteado en la presente tesis está conformado por dos materiales adsorbentes estudiados ampliamente en la actualidad como son el carbón activado y los armazones metal orgánicos.

I.1.1. Carbón activado

El carbón activado es un material amorfo a base de átomos de carbono, que contiene además una pequeña cantidad de heteroátomos como oxígeno e hidrógeno. Este material tiene un elevado grado de porosidad y una gran superficie interna. Estas características hacen del carbón activado un material adsorbente ampliamente utilizado en aplicaciones en fase líquida y gaseosa. Este material está disponible en una gran variedad de formas físicas: polvo, granular entre los más usados, pero también se encuentran en el mercado en las formas de extrusado, fibra e incluso tela, las cuales permiten satisfacer las necesidades específicas de la industria [9].

I.1.1.1. Estructura

El carbón activado está compuesto predominantemente por carbono (C) cuya hibridación es sp^2 , debido a que las unidades estructurales básicas de los carbones están compuestas por anillos aromáticos planos, de forma similar a las observadas en el grafito (Figura 1a), con la diferencia de que los microcristales de carbón activado son cien veces más pequeños que el grafito, y además, las láminas están aglomeradas de forma irregular (no grafitizable) [18], como se observa en la Figura 1b. La estructura desordenada del carbón activado se debe a la presencia de heteroátomos y defectos en las láminas (vacancias) que permite la formación entre las láminas de huecos en forma de rendija y cilíndricas de dimensiones moleculares pequeñas a los que se les llama poros [9].

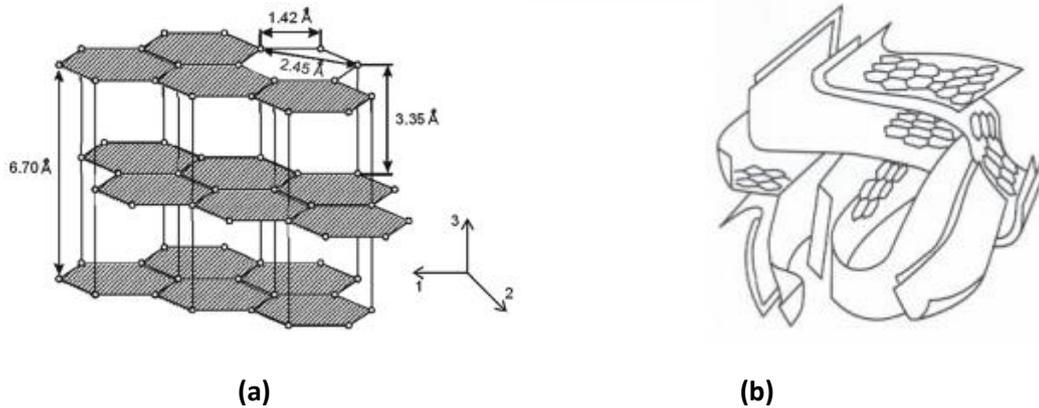


Figura 1. (a) Estructura del grafito, (b) Estructura del carbón activado no grafitizable (estructura desordenada) [18–20].

I.1.1.2. Propiedades

La capacidad de adsorción de los carbones activados se debe básicamente a sus propiedades físicas y químicas, es decir, a la porosidad de su estructura y a los grupos funcionales presentes en su superficie.

A. Propiedades físicas

Las propiedades físicas de los carbones activados están relacionadas con su gran área superficial específica y su estructura altamente porosa. Esta estructura está formada por poros de diferentes tamaños, los que son clasificados de acuerdo a las recomendaciones de la IUPAC [18] en tres grupos principales (Figura 2):

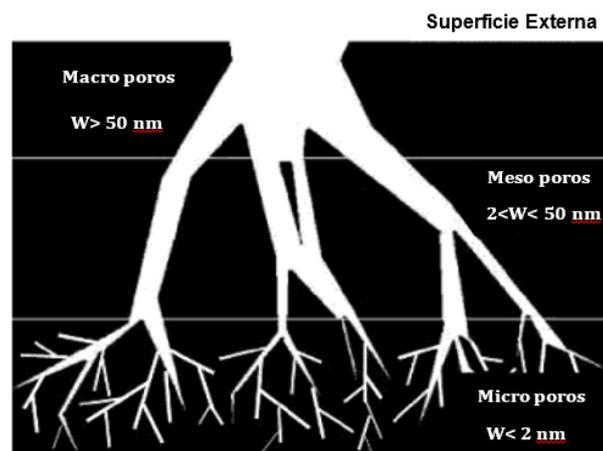


Figura 2. Representación esquemática de la distribución porosa en un adsorbente de carbón activado, donde “w” es el ancho de poro. (Adaptado de Bandoz, Teresa J.) [18].

Como se observa en la Figura 2,

- Los microporos presentan un ancho de poro de menos de 2 nm.
- Los mesoporos tienen un ancho de poro entre 2 – 50 nm.
- Los macroporos se caracterizan por tener un ancho de poro mayor que 50 nm.

Por lo general, la mayor parte de la retención del adsorbato se lleva a cabo en los microporos, pero la presencia de los mesoporos y los macroporos son los que facilitan la difusión de las especies a adsorberse hasta los microporos [18].

B. Propiedades químicas

El carbón activado presenta en su estructura átomos de carbono con valencia insaturada además de grupos funcionales conformados por átomos de oxígeno, nitrógeno e hidrógeno. Además, la estructura del carbón presenta pequeñas láminas poliaromáticas que tienen orbitales tipo p con electrones deslocalizados, los mismos que pueden actuar como centros básicos [9].

Los principales grupos funcionales presentes en la superficie del carbón activado se presentan en la Figura 3. Se tiene que la mayoría de los grupos son oxigenados como: carbonilo, carboxilo, hidroxilo, éter, lactona, quinona, pirona, etc. La presencia de estos grupos funcionales en el carbón se puede deber a los heteroátomos presentes en el material precursor y al medio al que está expuesto el precursor durante la activación. Las propiedades químicas también son modificables, pues varían al modificar el método de activación, el tipo de material precursor o con la introducción de otras sustancias en su superficie.

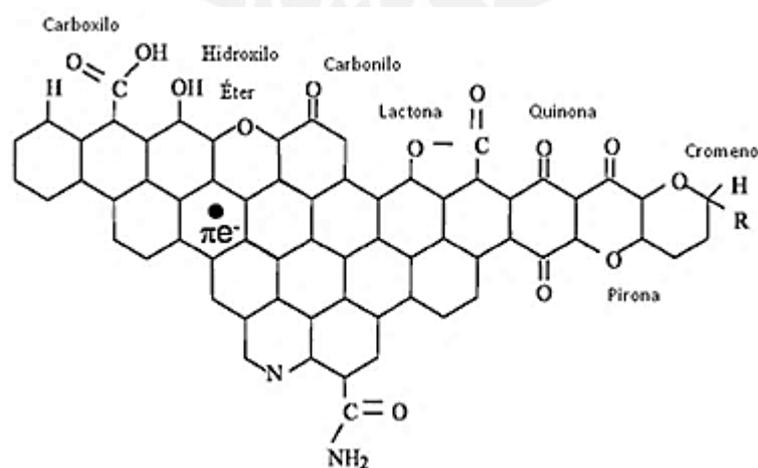


Figura 3. Representación esquemática de los principales grupos funcionales presentes en la superficie de los carbones activados (Adaptado de Bandoz, Teresa J.) [18].

I.1.1.3. PREPARACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO

I.1.1.3.1. Materia prima

Las materias primas comúnmente utilizadas en la preparación de carbones activados son materiales ricos en carbono como, madera, hulla, coque de petróleo y materiales lignocelulósicos [21]. Los materiales lignocelulósicos representan el 47% de la materia prima utilizada mundialmente en la preparación de carbón activado: 130,00 toneladas anuales de madera y 35,00 de cáscara de coco, además de otros materiales como cáscaras y semillas de frutos, tallos entre otros [22].

En general, los factores que son considerados para elegir la materia prima más adecuada son: buena disponibilidad del material, bajo costo y bajo contenido de cenizas (material inorgánico). Finalmente, las propiedades del carbón activado que se preparen en este estudio van a depender de la naturaleza de la materia prima y de su elaboración.

I.1.1.3.2. Semilla de aguaje

La semilla de aguaje se obtiene del fruto de la palmera amazónica que lleva el mismo nombre de aguaje (*Mauritia flexuosa* L.f.). La semilla de aguaje a emplear en este trabajo fue recolectada de la región de Ucayali ubicada en la Amazonía Peruana (Figura 4).



Planta de Aguaje



Fruto de Aguaje



Semillas de Aguaje

Figura 4. El aguaje, materia prima para la preparación del carbón activado [23].

El análisis de la materia prima fue realizado anteriormente en la tesis de Obregón, D. [24], trabajo en el que se determinó el porcentaje de humedad, materia volátil, cenizas y contenido de carbón fijo de las semillas de aguaje (Tabla 1), considerando como referencia los métodos estándares establecidos en las normas: ASTM D 3175 – 02 (materia volátil) [25], ASTM D 3171 – 03 (humedad) [26] y ASTM D 3174 – 04 (ceniza) [27].

Además en dicho trabajo se evaluó el contenido de lignina presente en la materia prima empleando como referencia ASTM D 1105-96 [28]. Los resultados de dicho trabajo son reportados en la siguiente tabla:

Tabla 1. Análisis previo de la semilla de aguaje [24].

SEMILLA DE AGUAJE	Humedad	Volátiles	Ceniza	Carbón Fijo	Lignina
Análisis (% en peso)	8,4	81,6	2,5	7,5	6,5

De acuerdo al análisis de la semilla de aguaje, se estableció que se trata de un material de alta densidad de empaquetamiento, alto contenido de material volátil y relativamente bajo contenido de cenizas y carbono fijo, demostrando ser un precursor adecuado para la preparación de CA [9].

I.1.1.3.3. Métodos de activación

Los carbones activados se preparan comúnmente por dos procesos: el método de activación física o gaseosa y el método de activación química. La elección del método se determina en función del material de partida y de su densidad, además de definir la forma en que se requiere el carbón, granular o en polvo.

A) Activación Física

La activación física se lleva a cabo en dos etapas y consiste en la carbonización del material precursor seguido de una activación a altas temperaturas, en presencia de gases oxidantes que actúan al mismo tiempo como agentes activantes, estos gases son: dióxido de carbono, vapor de agua, aire o una mezcla de ellos. Otra función de estos gases oxidantes es favorecer la eliminación de impurezas como hidrocarburos residuales, además de producir la erosión en la superficie del carbón activado. Por tratarse de un proceso endotérmico, requiere de altas temperaturas que van en el rango de 600 a 900 °C. La desventaja de este método es la dificultad para controlar el tamaño de partícula y la distribución del flujo del gas para evitar la formación de zonas calientes o que se produzcan pérdidas del material por arrastre con los gases [9,18].

B) Activación Química

La activación química se lleva a cabo en una sola etapa que combina la carbonización y activación, en forma simultánea. No requiere emplear temperaturas mayores a las utilizadas en la activación física. Para esta activación se mezcla la materia prima con el agente químico activante, entre los más usados: $ZnCl_2$, KOH , H_3PO_4 .

A diferencia de la activación física, se puede controlar la porosidad del carbón y con lavados sucesivos del carbón se puede retirar las impurezas inorgánicas y restos del agente activante, de este modo, se pueden obtener carbones de alto rendimiento [29, 30].

I.1.2. Armazones metal-orgánicos

En las últimas dos décadas, la síntesis de los armazones metal orgánicos (metal organic frameworks, MOF) ha generado una gran atención debido a la posibilidad de obtener una gran variedad de estructuras que son de interés para aplicaciones en diferentes áreas relacionadas con los materiales porosos, las cuales pueden ser de almacenamiento, separación y catálisis, que principalmente dependen del tamaño de poro y la forma, así como del adsorbato y de las interacciones involucradas [13].

La síntesis del primer MOF fue desarrollada por Omar Yaghi en 1995. Posteriormente, en 1999, Yaghi y col. presentaron el diseño y la síntesis del primer armazón metal orgánico estable y altamente poroso, conocido como MOF-5 [31], por este tiempo también se desarrolló el HKUST-1 [32]. Desde entonces, más de 2000 variedades de los MOF han sido reportadas por Yaghi, sus colaboradores y otros en todo el mundo. Cabe resaltar que China ha producido la mayor cantidad de artículos publicados acerca de los MOF desde 1995, en segundo lugar se encuentra E.E.U.U. y, posteriormente, Europa (Alemania, Reino Unido, Francia y España) [33]. Últimamente se han desarrollado investigaciones basadas en diversos tipos de MOF, tales como los MOP (*metal-organic polyhedra*), las ZIF (*zeolite imidazolate frameworks*) y los COF (*covalent organic frameworks*).

I.1.2.1. Estructura

Se trata de un compuesto de coordinación con una riqueza modular tanto química como estructural muy difícil de encontrar en otros materiales [34]. Los MOF se forman al conectar dos componentes principales: centros metálicos (alcalinos, alcalino térreos, metales de transición y elementos raros) y ligandos orgánicos, siendo los ligandos más usados los ácidos carboxílicos, ambos componentes están unidos por medio de enlaces

fuerzas formando estructuras porosas en forma de armazones cristalinos [35–37] que se extienden en una, dos o tres dimensiones [38].

La elección de las especies orgánicas es de alta importancia; ya que determinan la estructura del material, pues mantienen su integridad durante la formación del MOF, a su vez, determinar el tamaño específico de poro de estos armazones. Por otra parte, los metales de transición actúan como nodos en la estructura del armazón, cuya geometría de coordinación está determinada por la naturaleza del metal. Así, los diversos grupos funcionales de las especies orgánicas actúan como puentes de extensión que unen los nodos metálicos, consiguiendo que la estructura se extienda y forme una red [39]. En la Figura 5 se puede observar la representación esquemática de la síntesis de los MOF.

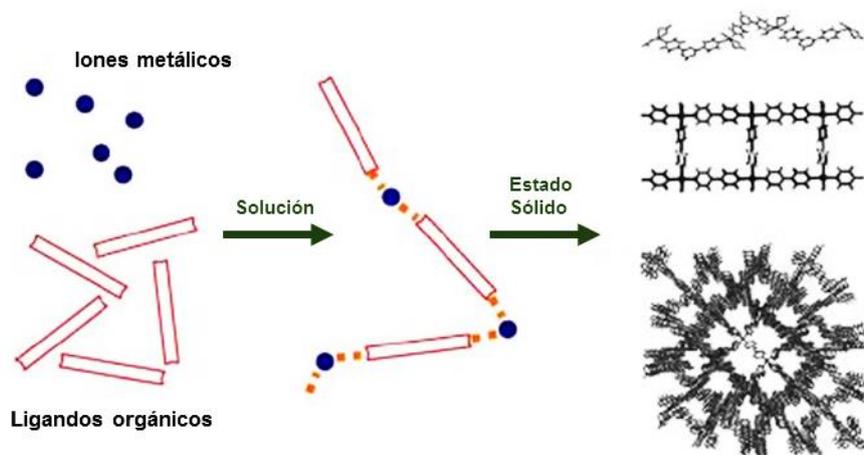


Figura 5. Representación esquemática de la síntesis de los MOF: Combinación entre un metal de transición (nodo) y una especie orgánica (ligante) para formar la estructuras en 1D, 2D o 3D MOFs (Adaptado de la referencia [40]).

La preparación de los MOF no solo requiere de la selección de los componentes sino también del arreglo que tendrán para formar el sólido final. Para ello, Yaghi y O’Keeffe junto con sus colaboradores definieron el concepto de “química reticular”, que considera reglas químicas como topológicas, que gobiernan el posible diseño de la estructura MOF [41]. Identificando las estructuras de MOF por un sistema de nomenclatura llamado unidades secundarias de construcción (SBU), entidad estructural adoptada del análisis estructural de las zeolitas, este sistema representa los aglomerados inorgánicos que están ligados conjuntamente por el componente orgánico para formar el esqueleto [42]. Cada topología, es llamada también un bloque de construcción, los mismos que al unirse forman una red con características estructurales y topológicas particulares, dependiendo de la geometría, el grado de conectividad de la SBU y del ligando orgánico.

A cada red se le asigna un símbolo de tres letras, por ejemplo, MOF-5 tiene una red pcu [11, 39].

Conocer el tipo de SBU que adopta el MOF es particularmente relevante para el desarrollo de los materiales porosos, ya que la expansión de las redes por medio de los ligandos orgánicos define los vacíos dentro del sólido, además se pueden combinar los tipos de SBU para variar el volumen de poro, otra forma, es desplazar las redes al máximo uno de otro generando interpenetración de los poros, o puede ocurrir lo contrario, con un mínimo desplazamiento entre las redes se puede conseguir un fortalecimiento entre ellas logrando un entrelazamiento de redes, la posibilidad de cualquiera de los eventos mencionados depende directamente de la red topológica y sus distorsiones [43]. En la Figura 6 se presenta algunos ejemplos de SBU que son encontradas en los MOF.

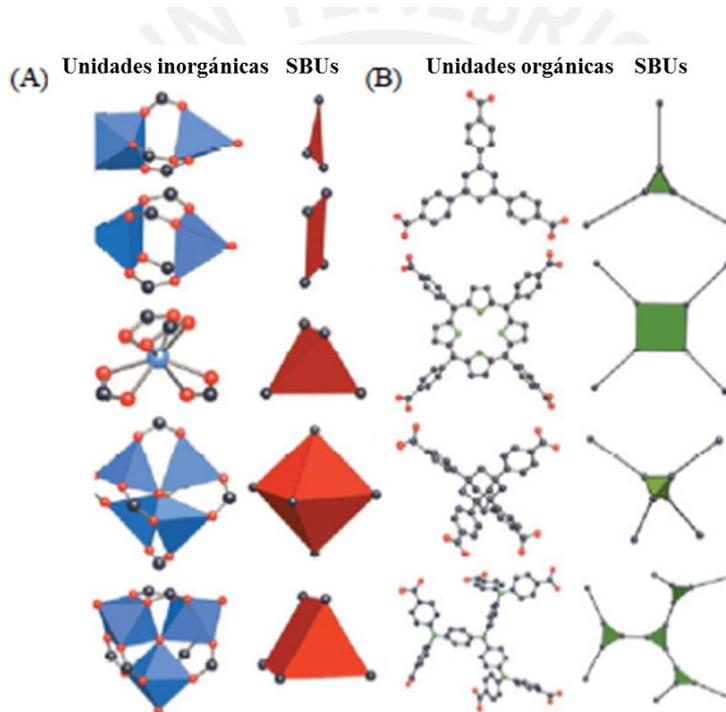


Figura 6. Ejemplos de grupos metal- carboxilatos y su correspondiente unidad de construcción secundaria (SBU), Geometría (A), las unidades orgánicas y su correspondiente unidad secundaria de construcción de geometría (SBU). *Adaptado de Yaghi, O. y col. [35].*

I.1.2.2. Métodos de síntesis

El objetivo principal de la síntesis de MOF ha sido la obtención de monocristales de alta calidad. Para ello, diversos factores se deben tomar en cuenta al sintetizar un nuevo armazón metal-orgánico. Anteriormente se ha definido los principios geométricos a ser considerados en su diseño, sin embargo, otro aspecto más importante es el mantenimiento de la integridad de los SBU. De generarse la SBU en una reacción in

situ, las condiciones de síntesis deben ser compatibles con la movilización y la preservación de las unidades de enlace. Además de considerar que el diseño del MOF depende de las fuerzas intermoleculares, por esta razón, es necesario identificar y modificar las condiciones de síntesis que permiten el montaje adecuado de las SBU para obtener la estructura deseada, entre las condiciones consideradas está la concentración, la polaridad del disolvente, el pH, la temperatura [11]. Al mismo tiempo, la cinética de cristalización debe ser adecuada para permitir la nucleación y el crecimiento de la fase deseada.

Según investigaciones, existen diferentes tipos de métodos de síntesis que han sido aplicados para la preparación de los MOF, entre los cuales se encuentran la síntesis solvotérmica, método de microondas, síntesis electroquímica, mecano-química y el método de ultrasonido (síntesis sonoquímica) [44, 45]; la variedad de métodos de síntesis permite la formación de distintas estructuras MOF. En cuanto a la aplicación más viable para una alta producción se considera a la síntesis solvotérmica, la cual también es usada para la síntesis de zeolitas [46]. A continuación se desarrollan los siguientes métodos de preparación de los MOF:

a) **Síntesis asistida por microondas**

La síntesis asistida por microondas proporciona un método muy rápido para la síntesis de MOF. Este método se ha utilizado ampliamente para producir nano-óxidos de metal. El procedimiento consiste en calentar la solución conteniendo los reactivos de MOF en un microondas durante aproximadamente una hora para producir cristales de tamaño nanométrico. La calidad de los cristales obtenidos por este proceso son generalmente los mismos que los producidos por la síntesis solvotérmica pero es mucho más rápida, sin embargo, los cristales obtenidos por esta técnica son aislados con dificultad [47].

b) **Síntesis Electroquímica**

La síntesis electroquímica no requiere la utilización de sales de metales y ofrece una producción continua de cristales de MOF, lo cual es una importante ventaja en un proceso industrial. El principio de la síntesis se basa en proporcionar el ion metálico por disolución anódica del electrodo en la mezcla de síntesis que incluyen enlazadores orgánicos y electrolitos [48].

c) **Síntesis Mecano-química**

La síntesis mecano-química es un método libre de solventes para la preparación de los MOF, el cual consiste en realizar una reacción química mediante la aplicación de fuerza mecánica. Recientemente, la síntesis mecano-química ha sido empleada de manera eficiente para la síntesis rápida de MOF usando un LAG (Liquid-assisted grinding), donde se agrega una pequeña cantidad de solvente en una mezcla de reacción sólida [49]. También se ha demostrado que variando el solvente añadido en un LAG, se puede obtener polímeros de coordinación unidimensional, bidimensional y tridimensional de la misma mezcla de reacción. La desventaja de emplear ese método es que no se puede aislar cristales individuales para los estudios de difracción de rayos X [50].

d) **Síntesis Sonoquímica**

La sonoquímica es un fenómeno por el cual las moléculas experimentan modificaciones químicas debido a la aplicación de uso intensivo de radiación ultrasónica (20 kHz-10 MHz). El ultrasonido induce cambios químicos o físicos debido a un proceso de cavitación que implica la formación, el crecimiento y colapso instantáneo de burbujas en un líquido, que crea puntos calientes locales de corta duración con alta temperatura y presión. De esta manera, las extremas condiciones pueden promover reacciones químicas por la inmediata formación de un exceso de núcleos de cristalización. Este método puede generar centros de nucleación homogénea y una considerable reducción en el tiempo de cristalización en comparación con los métodos solvotérmicos convencionales. Las desventajas de este método son: la dificultad en equipamiento si se trata de hacer un escalamiento de la síntesis y la eficiencia energética del proceso [51, 52].

e) **Síntesis Solvotérmica**

Las reacciones solvotérmicas se llevan a cabo en recipientes cerrados bajo presión autógena por encima del punto de ebullición del solvente, según lo establecido por Rabenau [53]. El crecimiento de los cristales (o microcristales) de los MOF se realiza en soluciones de solventes orgánicos (como dimetilformamida, dietilacetoniitrilo, acetona, etanol, metanol, etc.) a altas temperaturas. Esta solución homogénea del metal de transición y el ligando orgánico se mantiene en maduración durante el tiempo necesario para precipitar los MOF [54].

I.1.2.3. Propiedades

Los MOF tienen características sobresalientes a las de otros materiales microporosos entre las cuales se distinguen las siguientes:

- Es un material de naturaleza cristalina, por tener una estructura geométrica bien definida, permitiendo su fácil determinación estructural [11].
- Presenta una diversidad estructural como química, debido a la variación de sus componentes disponibles para la modificación por síntesis orgánica.
- Elevada porosidad, debido a las grandes áreas superficiales (teóricamente, por modelos computacionales se han obtenido áreas de hasta $14600 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ y comprobadas experimentalmente hasta $7140 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, superior a las de otros materiales porosos (carbón activado, zeolitas, arcillas) [55].
- Densidad ultrabaja [56].
- Son estables a temperatura ambiente y pueden soportar temperaturas hasta de 450°C .
- Presenta actividad catalítica.
- Muestra magnetismo, luminiscencia y propiedades electroquímicas dependiendo de la naturaleza y la relación espacial de los centros metálicos y los ligandos orgánicos [44], [57].

I.1.2.4. Aplicaciones

Los armazones metal-orgánicos han causado un enorme interés en los rubros de almacenamiento y separación de gases, catálisis, sensores, almacenamiento y liberación de fármacos debido a las propiedades destacadas en la sección anterior. En la tabla 2 se presenta las aplicaciones más resaltantes de los MOFs desarrolladas en los últimos años:

Tabla 2. Aplicaciones de los MOF.

Aplicación	Descripción
Almacenamiento y liberación de fármacos	<p>Los MOF pueden retener en su estructura porosa los fármacos, funcionando como transportadores o almacenadores de sustancias, consiguiendo así la liberación controlada de fármacos.</p> <p>Los MOF tiene la característica de poder ser biodegradables, biocompatibles y poseer estabilidad.</p> <p>MOF considerados: MIL-100, MIL-101, MIL-88A [58, 59].</p>

<p>Catálisis Heterogénea</p>	<p>La ventaja de utilizar los MOF como catalizadores heterogéneos es por su gran porosidad que permite el paso de los reactantes a través de los poros, de manera que hay un mayor número de centros activos accesibles. Por otro lado, la naturaleza híbrida de los MOF permite incorporar centros activos en los sitios metálicos [34]. Los MOF no han reemplazado a las zeolitas pero si presenta propiedades distintas que permiten favorecer otro tipo de reacciones catalíticas. MOF considerados: MIL-47, MOF-48 [34], UiO-66-CAT, MIL-101, HKUST-1 [57].</p>
<p>Almacenamiento y liberación de gases</p>	<p>Los MOF poseen estructuras ordenadas, alta estabilidad térmica, funcionalidad química ajustable, porosidad y variabilidad de estructuras, características que permiten retener en su estructura gases como CO₂ [60], H₂, CH₄, con fines ambientales también se ha retenido compuestos tóxicos y nocivos (CO_x, NO_x, SO_x, H₂S, NH₃, PH₃) [57]. La ventaja de los MOF es que tienen un comportamiento de adsorción y liberación completamente reversible. MOF considerados: MOF-177 [34], MOF-5 [61], HKUST-1, MIL-101, entre otros.</p>
<p>Separación de Gases</p>	<p>La separación, es una de las aplicaciones más empleadas de los MOF. En el rubro petrolero se emplea, como opción para la separación de los hidrocarburos ligeros como etileno, propileno, acetileno y metano. Además de considerar mezclas de CO₂, H₂, O₂ y metano en mezcla de gases. Los MOF favorecen la separación por las diferencias en la interacción con los distintos componentes de la mezcla de gases o por las diferencias en las formas o tamaños de las moléculas de gases, pudiendo adsorber selectivamente gases contaminantes o nocivos [34]. MOF considerados: MOF-74 [62], MIL-96, Cu₂(pzdc)₂(pyz) [63].</p>
<p>Sensores</p>	<p>La nanoporosidad y el área superficial grande de los MOF los hacen candidatos ideales para el reconocimiento de los analitos en aplicaciones de detección. Además, las capacidades sensoriales se presentan por sus propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas. Estos fenómenos se han presenciado en los MOF que contienen lantánidos luminiscentes o metales de transición paramagnéticos [11]. MOF considerados: Zn (bptc), Cu- BTC, HKUST-1 [64].</p>

I.1.2.5. MOF-235

El MOF-235, descrito por la fórmula [Fe₃O (tereftalato)₃(DMF)₃] [FeCl₄], es un compuesto de hierro e iones tereftalato (provenientes de ácido tereftálico) que se prepara mediante síntesis solvotérmica en DMF a partir de ácido tereftálico y FeCl₃.6H₂O [65]. La Figura 7 muestra en forma esquemática la síntesis de este material.

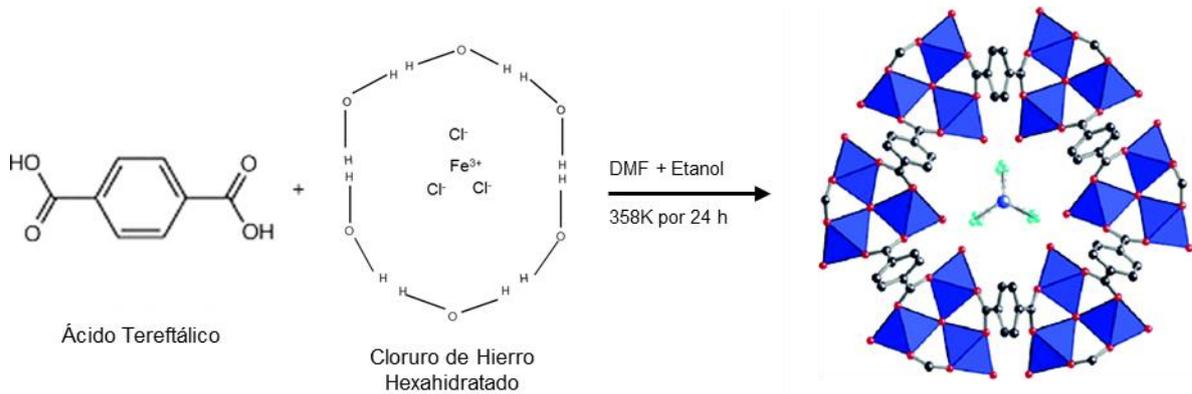


Figura 7. Síntesis de MOF-235. En la estructura del MOF-235, los puntos de colores representan los siguientes átomos: hierro (azul), oxígeno (rojo), cloro (verde), carbono (gris oscuro). Adaptado de la referencia [66].

El MOF-235 tiene la ventaja de ser insoluble en agua, por lo que se puede utilizar como un posible componente para combinarlo con el carbón activado y formar el composite deseado. Este MOF ya ha sido utilizado para la adsorción de colorantes como anaranjado de metilo y azul de metileno, mostrando capacidades de adsorción mayores en comparación con el carbón activado [65]. Por lo tanto, tiene afinidad por los compuestos orgánicos. En cuanto a su estructura, el MOF-235 se construye a partir de los trímeros de hierro octaédricos conectado a través de enlaces lineales de ácido tereftálico. La estructura tiene carga positiva (+1), carga que es compensada con los iones $[\text{FeCl}_4]^-$ [67], la cual se muestra en la Figura 8.

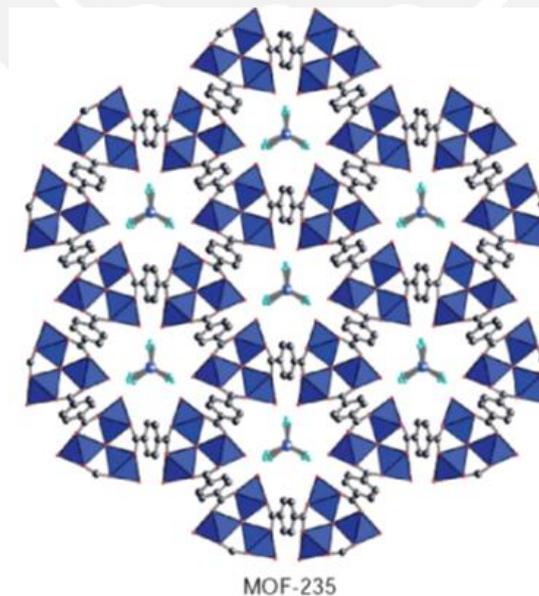


Figura 8. Estructura del MOF-235 ($[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{DMF})_3][\text{FeCl}_4](\text{DMF})_3$), donde $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ es el ácido tereftálico y DMF es la N,N-dimetilformamida. Adaptado de la referencia [67].

I.1.3. Materiales compuestos con armazones metal orgánicos

Los MOF no son materiales perfectos y se requiere mejorar su funcionalidad/estabilidad, su fácil preparación y selectividad, por lo que aún se viene estudiando la mejora de sus propiedades, una forma de hacer ello es mediante la preparación de materiales compuestos empleando los MOF.

Los composites están conformados por una fase continua y una fase dispersa, de esta forma, se combinan las excelentes propiedades del MOF (adaptabilidad estructural, flexibilidad y cristalinidad) con varios tipos de materiales (con propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas o catalíticas); al combinarse eficazmente pueden equilibrar las deficiencias, consiguiendo que el material exhiba nuevas propiedades físicas y químicas, además de mejorar el rendimiento con respecto a los componentes individuales. Por consiguiente, las características notables de los materiales compuestos resultantes de la combinación sinérgica de ambos, MOF y otros componentes activos, los hacen adecuados para una amplia gama de aplicaciones [68].

Hasta la fecha se han reportado diversos compuestos con MOF, siendo las fases continuas o dispersas, materiales como: partículas magnéticas, nanotubos de carbono, polímeros, biomoléculas, perlas, fibras, metales, óxidos de grafito, grafeno (Figura 9), dando como resultado un mayor rendimiento en comparación con el obtenido por los constituyentes individuales [17].

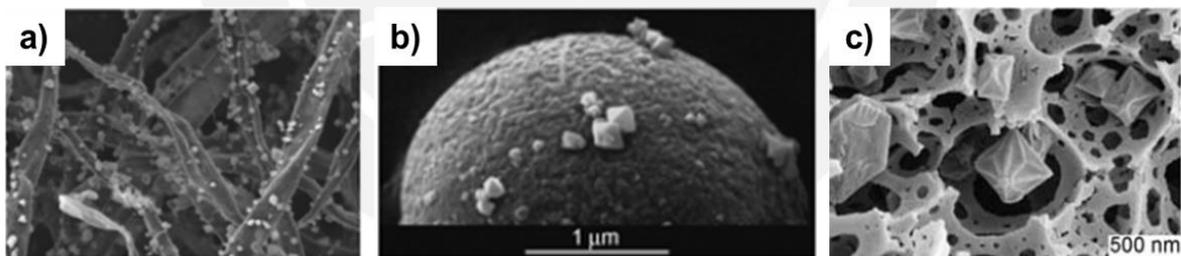


Figura 9. MOFs de a) CTMP fibras, b) en micro esferas (perlas) de sílice, en polímeros porosos. Adaptado de Yanyan, F. [17].

Actualmente la principal aplicación de los MOF en el área de adsorción es en medios gaseosos, sin embargo, se ha reportado recientemente su utilización en la adsorción en medios acuosos para la purificación del petróleo, hidrocarburos en general y alcoholes [16].

En base a la problemática planteada en la introducción se requiere de un material que pueda adsorber la dimetilamina de aguas residuales, este es el caso del carbón activado que es ampliamente usado en la purificación de aguas residuales, pero sus

características químicas sobre todo, no favorecen la adsorción de dicho contaminante. Por otro lado, los MOF se presentan como el material capaz de adsorber la DMA bajo las condiciones adecuadas de síntesis. La elección del carbón activado como soporte se debe a los antecedentes de los MOF en aplicaciones para la adsorción de H_2 [69] y la adsorción del insecticida Aldicarb en sistemas biológicos [70], en ambos casos se utilizó el carbón activado como soporte de los MOF para mejorar más su adsorción. De esta forma se suman las contribuciones en cuanto a la capacidad de adsorción tanto de carbón activado como del MOF para obtener un material con mejores resultados. En base a esta aplicación, se optó por plantear la elaboración de un material compuesto usando como soporte el carbón activado preparado a partir de semillas de aguaje. La elección de los ligandos orgánicos y el centro metálico fue basada en buscar un MOF resistente al agua y que al mismo tiempo no incluyera en su formulación componentes contaminantes al agua, características esenciales para las pruebas de adsorción en medio acuoso planteadas. Para la metodología se utilizó el método solvotérmico basado en la referencia de Haque, E. y col. [65].

Finalmente, el material compuesto planteado, es un composite a base de armazón metal-orgánico soportado en carbón activado (Figura 10), considerado un nuevo material adsorbente para la remoción de DMA presente en aguas residuales.



Figura 10. Representación gráfica de la elaboración del composite a base de carbón activado y MOFs Fuente: <http://sites.chem.colostate.edu/reynoldslab/research.html>

1.2. Adsorción

La adsorción es un fenómeno de superficie que puede ser definido como el incremento en la concentración del adsorbato (gas o líquido) en la superficie del adsorbente sólido (región interfacial), en el que queda retenido.

Se produce la adsorción (o retención) cuando el adsorbato y el adsorbente entran en contacto e interaccionan las fuerzas superficiales. Dichas fuerzas son de atracción, existentes en la superficie del sólido, originadas por la falta de compensación de

atracciones o enlaces de los átomos superficiales. La adsorción se produce con desprendimiento de energía y la energía liberada por mol del gas adsorbido es el calor de adsorción.

La adsorción en el sistema sólido-líquido va a depender de la naturaleza del adsorbato y del adsorbente sólido, la reactividad de la superficie, el área superficial del adsorbente, y de las condiciones de presión y temperatura a las cuales se lleva a cabo la adsorción [10,71].

I.2.1. El proceso de adsorción

Este proceso obedece a las leyes de equilibrio entre la concentración del fluido (gas o líquido) que constituye el adsorbato y la concentración del mismo sobre la superficie del material adsorbente.

Cuando una superficie sólida entra en contacto con un fluido, hay una interacción entre los campos de fuerzas de la superficie y del fluido. La superficie sólida tiende a satisfacer estas fuerzas residuales mediante la atracción y retención en su superficie de las moléculas, átomos o iones del fluido. De esta manera ocurre una transferencia por difusión de los adsorbatos desde el seno del fluido hasta la superficie del adsorbente, seguido de una transferencia de los adsorbatos en la superficie del adsorbente, finalmente se tiene la difusión de los adsorbatos en los poros del adsorbente, de esta forma se da la adsorción propiamente dicha. Como resultado de este proceso hay una mayor concentración de los adsorbatos en la zona cerca de la superficie sólida en relación con lo que se encuentra presente en la fase fluida [10]. De las etapas descritas del proceso de adsorción, la etapa más lenta será la que determine el mecanismo de adsorción para lo cual se requiere de un estudio cinético donde se correlacionen los datos experimentales obtenidos con los diferentes modelos cinéticos.

I.2.2. Tipos de Adsorción

Dependiendo de la naturaleza de las fuerzas involucradas, la adsorción es de dos tipos: fisisorción y quimisorción. En el caso de la fisisorción, el adsorbato está enlazado a la superficie por fuerzas débiles: fuerzas Van der Waals, que son similares a las fuerzas moleculares de cohesión y están involucradas en la condensación de vapores en líquidos. Por otro lado, la quimisorción trata sobre un intercambio o compartición de electrones entre las moléculas del adsorbato y la superficie del adsorbente resultando en una reacción química. Los enlaces formados entre el adsorbato y el adsorbente son esencialmente enlaces químicos y estos son mucho más fuertes que los que se pueden formar por fisisorción.

Estos dos tipos de adsorciones difieren de muchas maneras, la diferencia más importante es la magnitud de la entalpía de adsorción (H_{ad}). En la adsorción física el H_{ad} es del mismo orden que el calor de licuefacción y este no suele exceder de los 10 a 20 kJ/mol, mientras que el H_{ad} en la quimisorción es de orden de 40 a 400 kJ/ mol.

Entre otras diferencias se tiene que en la adsorción física no se comparten o transfieren electrones y siempre se mantiene la individualidad de las especies que interaccionan; la interacción que presenta es reversible, permitiendo la desorción; en cambio, la quimisorción implica la formación de enlaces químicos y por ello, es una reacción irreversible. La adsorción física no es específica y ocurre entre el sistema adsorbato-adsorbente, pero la quimisorción es específica, dado que las moléculas quimisorbidas son fijadas en sitios específicos. Otro punto importante es el espesor de la fase adsorbida, aunque en la fisisorción esta es multimolecular (formación de multicapas), en quimisorción es unimolecular (formación de una monocapa) [10, 72].

I.2.3. Adsorción de Especies Orgánicas

Se han reportado distintas tecnologías para remover contaminantes orgánicos del agua; su distinción depende de las propiedades físicas, químicas, eléctricas, térmicas y biológicas en las que se basa cada uno. Entre los métodos más empleados se tienen:

- Oxidación
- Ósmosis inversa
- Intercambio iónico
- Electrodialisis
- Electrólisis
- Adsorción, etc.

De todas las tecnologías presentadas la adsorción es considerada el mejor método por tratarse de un método eficiente, económico y de fácil operación. Por ejemplo, el costo del tratamiento de agua de las tecnologías presentadas está en un rango de 10-450 US\$ por metro cúbico de agua tratada, excepto para el proceso de adsorción, que a diferencia de las anteriores presenta un costo de 5 -200 US\$ por metro cúbico de agua [73].

El método de adsorción permite remover tanto contaminantes orgánicos solubles como insolubles, obteniendo capacidades de remoción de hasta 99.9%. Por estos aspectos, la adsorción ha sido empleada para la remoción de una gran variedad de contaminantes orgánicos presentes en el agua (pesticidas, fertilizantes, hidrocarburos, fenoles, plastificantes, bifenilos, detergentes, aceites y grasas) [74].

El proceso de adsorción de contaminantes orgánicos considera diferentes variables: interacciones electrostáticas, dispersivas, químicas; propiedades intrínsecas del contaminante (tamaño de la molécula, solubilidad y constante de ionización); propiedades intrínsecas del adsorbente (como distribución de tamaño de poro y química superficial); propiedades de la solución (en particular, pH y fuerza iónica) y temperatura del sistema [75].

I.3. Modelos Cinéticos de Adsorción

En un sistema de adsorción, la cinética representa la variación de la concentración del adsorbato en función del tiempo hasta conseguir el equilibrio. Sin embargo, el equilibrio de adsorción no aparece instantáneamente, debido a que la velocidad de adsorción está normalmente limitado por los mecanismos de transporte de masa y por las propiedades del adsorbente y adsorbato [76]. Por tanto, los modelos cinéticos nos permiten dilucidar si el proceso de adsorción es controlado por los mecanismos de transporte de masa o por las reacciones químicas entre adsorbente-adsorbato.

I.3.1. Modelo Cinético de Pseudo Primer Orden

Este modelo fue propuesto por Lagergren. Se basa en la diferencia entre las concentraciones del adsorbato en el equilibrio y a un tiempo “t” de contacto.

La ecuación diferencial siguiente se basa en la suposición de que cada ion metálico se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente, lo que en términos de velocidad de reacción se presenta como:

$$\frac{dq}{dt} = K_{ad} (q_e - q) \quad \text{Ecuación 1.}$$

Siendo su forma linealizada:

$$\log(q_e - q) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad \text{Ecuación 2.}$$

Donde: q_e (mg g^{-1}) y q_t (mg g^{-1}) son las capacidades de adsorción de la sustancia a retener en el equilibrio y a un tiempo “t”, respectivamente; k_1 (min^{-1}) es la constante de la velocidad de pseudo primer orden y t (min) es el tiempo del ensayo de adsorción [77, 78].

I.3.2. Modelo Cinético de Pseudo Segundo Orden

Este modelo fue desarrollado por Ho y McKay (1999), el cual supone una adsorción predominantemente química [79]. En este caso, la ecuación es de la forma:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 \times (q_e - q_t)^2 \quad \text{Ecuación 3.}$$

En la forma linealizada:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Ecuación 4.}$$

Donde, q_e (mg g^{-1}) y q_t (mg g^{-1}) son las capacidades de adsorción del adsorbato en el equilibrio y a un tiempo “t”, respectivamente; k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$) es la constante de la velocidad de pseudo segundo orden y t (min) el tiempo de contacto. La gráfica lineal del t/q_t vs t permite obtener de la pendiente el valor de $1/q_e$ y del intercepto se obtiene $1/k_2 q_e^2$ [77].

I.3.3. Modelo Cinético de Difusión Intraparticular

La hipótesis en cuanto al mecanismo de difusión intraparticular en el interior de los poros del adsorbente se basa en el transporte del soluto a través de la estructura interna de los poros y la adsorción propiamente dicha del adsorbente, donde la etapa limitante de la velocidad puede ser la difusión externa o interna, para definir ello, se emplea el modelo de difusión intraparticular.

Weber y Morris (1963) propusieron que en un proceso controlado por la adsorción en los poros, la velocidad inicial es directamente proporcional a la concentración del soluto. La característica de la difusión intraparticular es la dependencia entre la adsorción específica y la raíz cuadrada del tiempo, siendo la pendiente la velocidad de difusión intraparticular.

De acuerdo a lo expuesto, la ecuación que define la difusión intraparticular se presenta como:

$$q_t = k_{dif} t^{0.5} + C \quad \text{Ecuación 5.}$$

Donde, q_t (mg g^{-1}) es la cantidad de la sustancia adsorbida por gramo de carbón activado en un tiempo t (min), k_{dif} ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$) es la constante de difusión intraparticular y C es el intercepto. La gráfica q_t vs. $t^{0.5}$ presenta las diferentes etapas de

adsorción, la curva inicial refiere a la difusión externa (interfase sólido -líquido), el tramo intermedio de la gráfica corresponde a la difusión interna o intraparticular y el último tramo corresponde a la sorción del adsorbato en los sitios activos del material adsorbente. La pendiente del segundo tramo de la curva indica la constante de difusión intraparticular, k_{dif} . Además, en algunos casos se suele asociar el valor del intercepto, C , con el límite de la capa de transferencia de masa adsorbato- adsorbente [80, 81].

I.3.4. Modelo Cinético de Elovich

La ecuación de Elovich es uno de los modelos recurrentes para describir la quimisorción, supone que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos, y por ello presentan diferentes energías de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea. Este modelo ha mostrado buenos resultados en la identificación del mecanismo dominante en procesos de adsorción de un soluto en fase líquida empleando un sólido adsorbente.

La expresión matemática de este modelo es presentada a continuación:

$$q_t = \left(\frac{1}{b}\right) \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln t \quad \text{Ecuación 6.}$$

Donde, a (mg/g h) es la velocidad inicial de adsorción y b (g/mg) está relacionado con la superficie cubierta y la energía de activación por quimisorción.

Los parámetros $(1/b)$ y $(1/b)\ln(ab)$ se pueden obtener de la pendiente y del intercepto de la gráfica lineal de $\ln t$ vs. q_t . El valor de $(1/b)$ indica el número de sitios disponibles para la adsorción, mientras que $(1/b)\ln(ab)$ es la cantidad adsorbida cuando $\ln t$ es igual a cero, es decir, la cantidad adsorbida en 1 hora. Este valor ayuda a entender el comportamiento de la adsorción en un primer paso [82, 83].

I.4. Isotermas de Adsorción

Las isotermas de adsorción son las funciones matemáticas más usadas para describir un proceso de adsorción en un sistema sólido-fluido constituido por solutos (adsorbatos), un disolvente (comúnmente agua) y un adsorbente. Estas isotermas muestran como los adsorbatos interactúan con los materiales adsorbentes, por tanto, describen el mecanismo de adsorción y presentan las propiedades superficiales junto con las capacidades de adsorción de los adsorbentes [84].

La isoterma de adsorción relaciona la capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e) referida en miligramos (mg) del adsorbato por gramo (g) del adsorbente, con la concentración o presión en equilibrio del adsorbato (C_e), manteniendo los demás parámetros constantes: temperatura, pH, masa de adsorbente, volumen del adsorbato, tiempo de contacto, etc. La relación establecida va a depender básicamente de la temperatura del sistema, por ello se trabaja a temperatura constante.

En cuanto a la capacidad de adsorción (q_e) se expresa por la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad \text{Ecuación 7.}$$

Siendo: q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) la capacidad de adsorción en el equilibrio; C_0 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) la concentración inicial del adsorbato; C_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) la concentración del adsorbato en el equilibrio; V (L) el volumen de solución y m (g) la masa del adsorbente [85].

La clasificación de las isotermas de adsorción proporciona de forma eficiente y sistemática el modelamiento teórico de la adsorción y el análisis de las características del adsorbente [71, 76]. De acuerdo a los sistemas estudiados se tiene:

I.4.1. Isotermas de adsorción en un sistema sólido – gas

Para este sistema, el gas entra en contacto con la superficie del sólido, donde las moléculas del gas se adsorberán a la superficie (n_{ad}) en función de la presión relativa (P/P_0), siendo P la presión del adsorbato gaseoso en el equilibrio y P_0 la presión de saturación del adsorbato.

La medición de la cantidad de gas adsorbido en un rango de presiones relativas a una misma temperatura resulta en la isoterma de adsorción. En los procesos de adsorción sólido-gas, de acuerdo al tipo de isoterma que se obtenga se puede obtener información de la superficie específica del adsorbente, el volumen de poro y la distribución de tamaño de poro.

La clasificación de las isotermas de adsorción para los equilibrios sólido –gas finalmente fueron definidos por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) en 1982 [86] conteniendo seis tipos de isotermas (Figura 11).

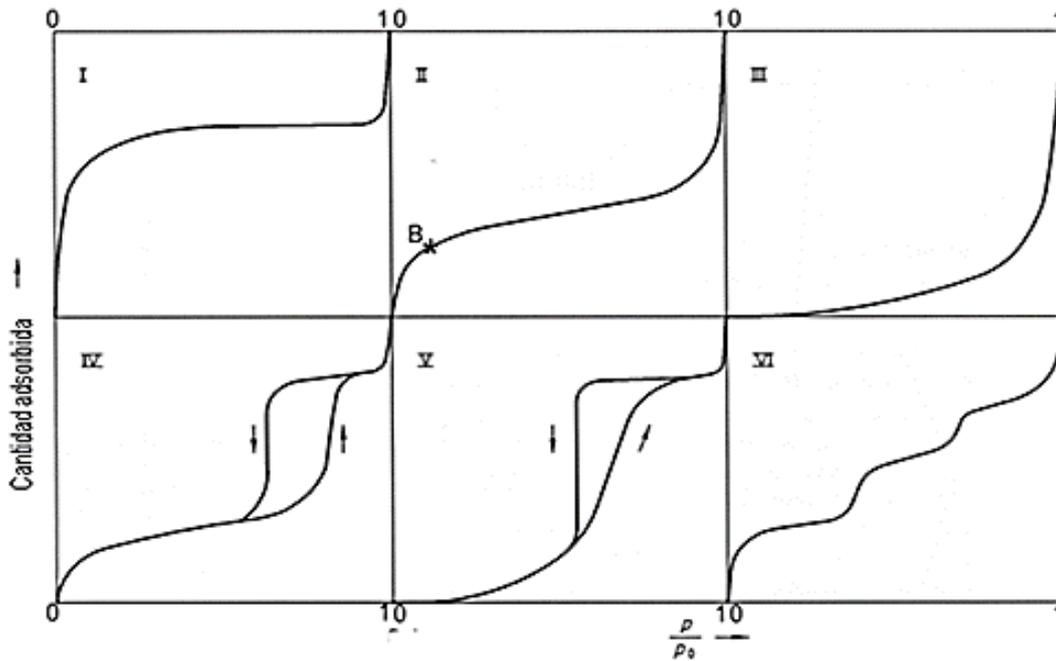


Figura 11. Tipos de isothermas de adsorción en un sistema sólido – gas
(Adaptado de Rouquerol, 1999) [71].

Cuando los mecanismos de adsorción y desorción difieren, sus isothermas no se superponen como se ve en las isothermas IV y V, en estos casos ocurre lo que se denomina un fenómeno de histéresis, característico de las formas de los poros existentes en la muestra.

Tipo I: Es denominada la isoterma de Langmuir, pues corresponde a una adsorción en monocapa, donde la cantidad adsorbida aumenta con la presión hasta conseguir un valor límite que corresponde al recubrimiento de la superficie por una monocapa. La isoterma tipo I está dada por los sólidos microporosos que tienen relativamente pequeñas superficies externas (ejemplo: carbones activados). Además, esta isoterma es característica de un proceso de quimisorción.

Tipo II: Representa a un sistema con múltiples capas de adsorción física, en el proceso primero se forma una monocapa del adsorbato a presiones bajas, la cual es indicada por el punto B, a medida que se incrementa la presión relativa, se observa la formación de la multicapa. Esta isoterma es característica de los sólidos meso y macroporosos, por no presentar impedimento de que se dé la formación de multicapas a presiones relativas altas.

Tipo III: Corresponde también a una adsorción física en multicapas. Representa a los sistemas donde las interacciones adsorbato-adsorbente son débiles por esta razón no se puede definir el punto B.

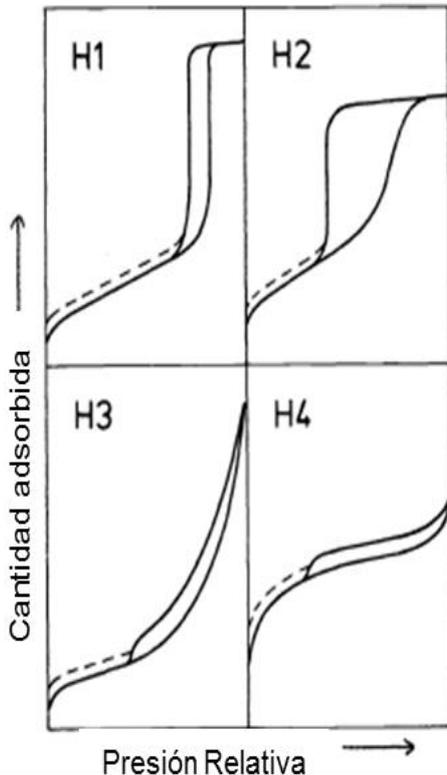
Tipo IV: Se trata de una isoterma característica de los sólidos mesoporosos. A bajas presiones relativas se comporta como la isoterma tipo II, pero en este caso se presenta un ciclo de histéresis. A presiones relativas intermedias presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante. La isoterma tipo IV ocurre mediante un mecanismo de multicapas.

Tipo V: Así como las del tipo III, estas isotermas resultan cuando las interacciones adsorbato- adsorbente son débiles. Presenta un ciclo de histéresis relacionado con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. En la práctica difícilmente se encuentra este tipo de isotermas.

Tipo VI: La isoterma escalonada, es la menos común de todas las isotermas. Representa la adsorción capa por capa sobre superficies altamente homogéneas. La forma del escalón de la isoterma depende de la temperatura y de las características del sistema. Se ha observado este tipo de isotermas en sistemas donde ocurren cambios en la densidad o empaquetamiento en la fase adsorbida a un valor determinado de presión relativa [71, 86].

I.4.1.1. Ciclo de Histéresis

Este ciclo aparece en el rango de multicapa asociado normalmente a la condensación capilar en mesoporos. Se ha considerado cuatro tipos de histéresis según la IUPAC.



Tipo H1: Se presenta usualmente en materiales mesoporosos con la distribución de tamaños de poro estrecha y aglomerados de partículas de forma esférica.

Tipo H2: Relacionada con materiales de una distribución de poros de tipo cuello de botella. Este tipo de histéresis considera a una distribución de tamaños de poro más extenso de los materiales considerados por el tipo H1.

Tipo H3: Característico de los materiales compuestos por partículas laminares (ejemplo: arcillas), y por poros flexibles con morfología de tipo rendija.

Tipo H4: Se encuentra en materiales con poros en forma de rendija muy estrechos, lo cual indica la presencia de microporos en el material (ejemplo: carbón activados) [86].

Figura 12. Ciclos de Histéresis, según la clasificación de la IUPAC [86].

I.4.2. Isotermas de adsorción en un sistema sólido- líquido

La adsorción en un sistema sólido –líquido es un proceso que se presenta de manera más frecuente debido a la presencia de contaminantes en solución, la dificultad se basa en que en este tipo de adsorción, el solvente participa en el proceso compitiendo con los contaminantes de interés por los sitios activos del adsorbente.

Para estos sistemas de adsorción, la clasificación más usada es la de Giles y Smith [87] por presentar la relación entre los mecanismos de adsorción en las superficies sólidas y asociarlos con los tipos de isotermas obtenidos. Esta clasificación es conformada por cuatro clases principales de acuerdo con la pendiente inicial, con sus respectivos sub-grupos para cada clase: 1, 2, 3, 4 y 5, basados en las formas de la parte superior de las curvas donde se describen el significado de las mesetas y los cambios de pendiente.

Las cuatro clases principales (Figura 13) se denominan isothermas: S, L (tipo Langmuir), H (alta afinidad) y C (partición constante). De las variaciones en cada clase se dividen en sub-grupos. Las isothermas de clase S, son convexas e indican que las moléculas están siendo adsorbidas en la superficie del adsorbato con orientación vertical, la clase L son las isothermas normales o de Langmuir, generalmente indican que las moléculas que se adsorben a la superficie de adsorbato son iones adsorbidos que están orientados verticalmente con fuerte atracción intermolecular, la clase H se presenta en solutos adsorbidos como micelas iónicas y por iones intercambiables de alta afinidad, la clase C son curvas lineales dadas por solutos que penetran en el sólido con mayor facilidad que el solvente (sistema no competitivo).

La Figura 13 presenta la clasificación de las isothermas de adsorción postulada por Giles y Smith:

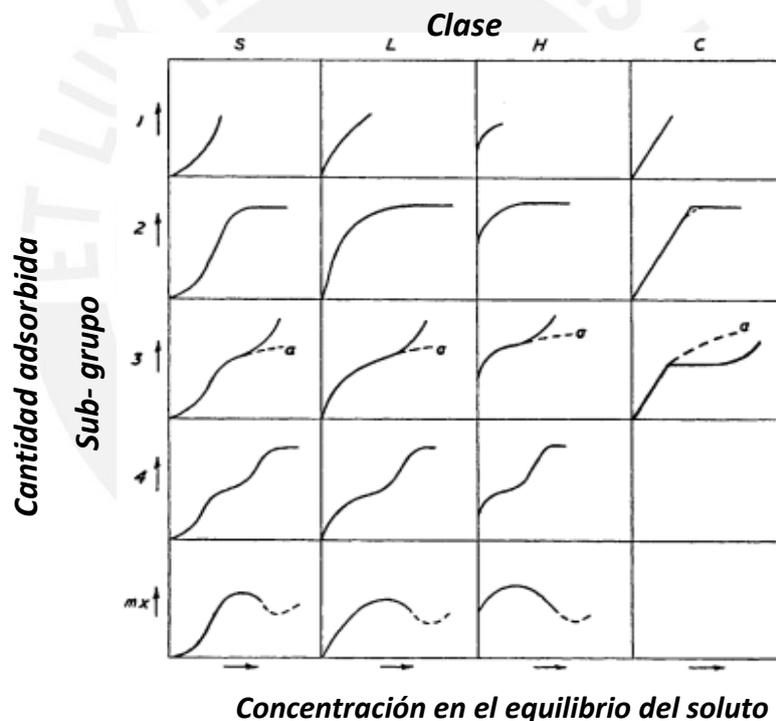


Figura 13. Sistema de clasificación de isothermas de adsorción sólido –líquido (Adaptado de Giles y Smith, 1974) [87].

Cuando se trata de describir la adsorción mediante isothermas de adsorción se presentan una variedad de modelos, entre los más usados para un sistema sólido –líquido tenemos: Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich y Elovich, descritos a continuación.

I.5. Modelos de isotermas de adsorción

I.5.1 Modelo de Langmuir

Este modelo describe cuantitativamente la formación de la monocapa (capa adsorbida de una molécula de espesor) del adsorbato en la superficie externa del adsorbente, hasta que se alcanza la máxima capacidad de adsorción. El modelo de Langmuir asume la adsorción sobre una superficie de número finito de sitios de adsorción con las siguientes características: (i) idénticos y equivalentes, (ii) cada sitio conserva una molécula del compuesto dado y (iii) todos los sitios son energéticamente y estéricamente independientes de la cantidad adsorbida [84, 85]. El modelo asume energías uniformes de adsorción (misma afinidad por el adsorbato) sobre la superficie, sin que se realice la transmigración del adsorbato en el plano de la superficie.

En base a lo planteado, el modelo de Langmuir se representa de forma lineal por la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L C_e} \quad \text{Ecuación 8.}$$

Donde: C_e es la concentración del adsorbato en el equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), q_e es la capacidad de adsorción o la cantidad del adsorbato por gramo de adsorbente en el equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), q_m es la máxima capacidad de adsorción ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), K_L es la constante de Langmuir ($\text{L}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$). Los valores de q_m y K_L son calculados a partir de la pendiente y del intercepto de la gráfica de $1/q_e$ versus $1/C_e$.

El modelo considera que al disminuir las fuerzas de atracción rápidamente, la distancia entre el adsorbato y adsorbente aumenta. Definiendo así, el parámetro de equilibrio R_L , constante adimensional denominado factor de separación, establecido por Webber y Chakkravorti [88]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Ecuación 9.}$$

Donde: C_0 es la concentración inicial del adsorbato ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), K_L es la constante relacionada con la energía de adsorción (constante Langmuir). El valor de R_L indica la naturaleza de la adsorción [89]:

Desfavorable: $R_L > 1$; Lineal: $R_L = 1$; Favorable: $0 < R_L < 1$; Irreversible: $R_L = 0$.

I.5.2 Modelo de Freundlich

Este modelo es comúnmente usado para describir la adsorción no ideal y reversible para superficies heterogéneas. Aplicable para una adsorción en multicapa sin distribución uniforme de energía sobre una superficie heterogénea. Estos datos a menudo se ajustan a la ecuación propuesta por Freundlich expresada linealmente por:

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Ecuación 10.}$$

Donde: Q_e es la cantidad del adsorbato por gramo de adsorbente en el equilibrio (mg.g^{-1}); C_e es la concentración del adsorbato en el equilibrio (mg.L^{-1}); K_f es la constante de Freundlich (mg.g^{-1}) y n es la intensidad de adsorción. Los parámetros K_f y n son parámetros característicos del sistema adsorbato-adsorbente, que deben ser determinados por los datos de ajuste de la regresión lineal.

La constante K_f es un indicador de la capacidad de adsorción, mientras que $1/n$ indica cuán favorable es el proceso de adsorción o también se interpreta como un parámetro de la heterogeneidad. Si $n > 1$, representa una condición de adsorción favorable o de mayor heterogeneidad [77, 89, 90].

I.5.3 Modelo de Temkin

El modelo supone que el calor de adsorción (función de la temperatura) de todas las moléculas en la capa disminuiría de forma lineal en lugar de logarítmica, con el aumento del cubrimiento del adsorbente debido a las interacciones adsorbato-adsorbente [91]. Además, tal como se deduce de la ecuación 11, su derivación se caracteriza por una distribución uniforme de las energías de adsorción hasta conseguir el valor máximo de energía de enlace.

El modelo de Temkin se describe por la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A_T C_e) \quad \text{Ecuación 11.}$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b}\right) \ln C_e \quad ; \quad B = \frac{RT}{b_T}$$

$$q_e = B \ln A_T + B \ln C_e \quad \text{Ecuación 12.}$$

Donde: A_T es la constante de enlace en el equilibrio que corresponde a la máxima energía de enlace (L.g^{-1}), b_T es la constante de la isoterma de Temkin, R es la constante universal de los gases ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T es la temperatura a 298 K, B es la constante relacionada con el calor de sorción (J.mol^{-1}) [89].

I.5.4 Modelo de Redlich- Peterson (RP)

Este modelo es ampliamente usado por una relación entre los modelos de Langmuir y Freundlich. Este nuevo modelo presenta tres parámetros y se representa como:

$$q_e = \frac{K_{RP}C_e}{1 + (\alpha C_e)^\beta} \quad \text{Ecuación 13.}$$

Donde: K_{RP} (L/g) y α (L/mg)^β son constantes de la isoterma RP, mientras que β es el exponente que se encuentra entre 0 y 1. El modelo RP tiene dos casos límites, cuando $\beta=1$, resulta ser la ecuación de Langmuir, mientras que cuando $\beta=0$, la ecuación RP se transforma en la ecuación de la Ley de Henry [84], [92], [93]. Para hallar el valor de β es necesario un ajuste manual para encontrar la regresión lineal, empleando el gráfico C_e/q_e vs. C_e^β descrito por:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_{RP}} + \frac{\alpha^\beta}{K_{RP}} C_e^\beta \quad \text{Ecuación 14.}$$

I.5.5 Modelo de Dubinin- Radushkevich

La isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) es generalmente aplicada para describir el mecanismo de adsorción mediante una distribución de energía gaussiana sobre la superficie heterogénea. Descrita por la siguiente ecuación [92]:

$$q_e = (q_m) \exp(-B_{DR}\varepsilon^2)$$

$$\ln(q_e) = \ln(q_m) - (B_{DR}\varepsilon^2) \quad \text{Ecuación 15.}$$

Donde: q_e es la cantidad del adsorbato retenido en el adsorbente en el equilibrio (mg.g^{-1}), q_m es la capacidad de saturación teórica de la isoterma (mg.g^{-1}), B_{DR} ($\text{mol}^2.\text{K}^{-1}.\text{J}^{-2}$) y ε son constantes de la isoterma de D-R. El parámetro ε puede ser calculado por:

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad \text{Ecuación 16.}$$

Donde: R es la constante general de los gases ($8,314 \text{ J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T es la temperatura absoluta (K), y C_e es la concentración del adsorbato en el equilibrio (mg.L^{-1}). Una de las características de la isoterma de D-R es que se trata de un modelo dependiente de la temperatura.

El modelo se aplica generalmente para distinguir la adsorción física y la química de los iones metálicos por su energía libre media (E) por molécula de adsorbato (para la

eliminación de una molécula de su ubicación en el espacio de sorción al infinito) [84], [89], que se determina mediante la siguiente ecuación:

$$E = \left[\frac{1}{\sqrt{2 B_{DR}}} \right] \quad \text{Ecuación 17.}$$

1.5.6 Modelo de Elovich

La ecuación definida por Elovich se basa en el principio cinético el cual asume que los sitios de adsorción se incrementan exponencialmente con la adsorción, lo que implica un mecanismo de multicapa en la adsorción química. Se expresa por:

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right)$$

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \ln(K_E q_m) - \frac{q_e}{q_m} \quad \text{Ecuación 18.}$$

Donde: q_e es la cantidad del soluto retenido en el adsorbente en el equilibrio (mg.g^{-1}), C_e es la concentración del soluto en el equilibrio (mg.L^{-1}), K_E es la constante de equilibrio de la isoterma de Elovich (L.mg^{-1}) y q_m es la capacidad máxima de adsorción (mg.g^{-1}). K_E y q_m pueden calcularse por la gráfica de $\ln(q_e/C_e)$ vs. q_e [94].

I.6. Adsorbato: La Dimetilamina

La dimetilamina ((CH₃)₂NH, DMA) es una amina secundaria, que al disolverse en agua se presenta como un líquido incoloro de olor aminado y actúa como una base (pH 14). Sus propiedades se describen en la siguiente tabla:

Tabla 3. Propiedades físicas y química de la dimetilamina [95].

Propiedades	Valor
Peso molecular (g/mol)	45,08
Punto de fusión (°C)	-38
Punto de ebullición (°C)	56.5
Densidad a 20 °C (g/cm ³)	0,89
Viscosidad, dinámica a 20 °C (mPa.s)	3,49
Solubilidad en agua a 20 °C	soluble
Toxicología (DL ₅₀ , ratas, oral en mg/kg)	1,000

Este compuesto es estable a condiciones normales, sin embargo, presenta reacciones exotérmicas con: oxidantes, metales, halógenos, anhídridos de ácido, aldehídos, alcoholes y un alto riesgo de explosión con mercurio. En cuanto a su clasificación de toxicidad, se tiene que la dimetilamina es un compuesto fácilmente inflamable, corrosivo y nocivo [95].

Los límites de exposición de la dimetilamina son 5ppm de acuerdo con la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional, OSHA; 10 ppm según la Conferencia Americana de Higienistas Industriales Gubernamentales, ACGIH y 15 ppm según el indicador de límite de exposición a corto plazo, STEL normado por la OSHA.

La DMA es empleada como materia prima en muchas industrias importantes, por ejemplo, en el proceso de vulcanización del caucho, como detergente, en el teñido de cueros, en la manufactura de productos farmacéuticos, y también en el tratamiento de acetato de celulosa [96], todas estas industrias generan gran cantidad efluentes con DMA, que presentan el olor característico de las aminas y que causan serios daños al agua y del aire sino son tratados [8]. Adicionalmente, el tratamiento tradicional de las aguas residuales puede transformar la DMA en N-nitrosodimetilamina (NDMA), considerado un compuesto tóxico y cancerígeno [6].

Hoy en día en que la contaminación se agrava severamente con el paso del tiempo, se requiere de un método efectivo y económico para eliminar DMA de las aguas residuales.

II. PARTE EXPERIMENTAL

El presente trabajo de tesis se llevó a cabo en el Laboratorio de Fisicoquímica de la Sección Química, PUCP. Considerando las siguientes actividades para su realización:

II.1. Preparación de los Adsorbentes

II.1.1. Carbón Activado

Para la preparación del carbón activado se seleccionó como material precursor a la semilla de aguaje (*Mauritia Flexuosa*) proveniente del Departamento de Ucayali- Perú. Dicho material fue sometido a un pretratamiento de limpieza, realizando lavados hasta eliminar todo el residuo orgánico. Seguido del secado, por 24 horas en una estufa a 80°C y finalmente, fraccionado hasta un tamaño entre 3 a 5 mm.

La preparación de carbón activado consta de dos etapas determinantes: la impregnación empleando un agente impregnante y la activación por medio de un tratamiento térmico (Figura 14).

II.1.1.1 Impregnación

El método de impregnación realizado fue por vía húmeda empleando como agente activante al ácido fosfórico. El método consistió en pesar 50 o 25 g del material precursor y mezclarlo con una solución de ácido fosfórico (H_3PO_4 , 85%, Merck) conforme las siguientes relaciones de impregnación: 0,5; 0,75; 1,0; 1,5 $g_{H_3PO_4}/g_{precursor}$.

La mezcla se mantuvo en agitación constante a temperatura ambiente. Luego de este tiempo, se secó la muestra mediante evaporación utilizando el rotaevaporador (Heidolph, Hei VAP Advantage). Finalmente, las muestras fueron colocadas en una estufa a 85 °C para eliminar el agua remanente.

II.1.1.2 Activación Química

Cada material impregnado luego del secado, se introdujo dentro de un reactor tubular de acero inoxidable de 5 cm de diámetro, el cual fue colocado en un horno (RELES, modelo ML/DT serie 369-11), empleando una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}C \cdot min^{-1}$. La activación se realizó aplicando una rampa de temperatura: 200°C por 30 min, 300°C por 30 min hasta conseguir la temperatura de activación deseada (600 °C) por 60 min. Todo el proceso se realizó en una atmósfera inerte empleando un flujo de nitrógeno a 250 mL/min para eliminar los productos gaseosos generados en la activación.



Figura 14. Etapas de la preparación del carbón activado a partir de semilla de aguaje. Impregnación (izquierda y centro) y activación térmica (derecha).

II.1.1.3 Lavado, secado y tamizado

Los carbones activados fueron lavados con agua destilada varias veces hasta que el pH de la solución de lavado fuera 5 (pH del agua destilada). Luego, se secaron en la estufa. Finalmente, se homogenizó el tamaño de partícula realizando la molienda y tamizado empleando las mallas N° 18 y 60 (ASTM E 11) hasta obtener un grano de carbón activado en el intervalo de: 0,25 a 1 mm.

Los carbones elaborados fueron identificados con el rótulo de “CA-grado de impregnación”. Por ejemplo, CA-0,75, se trata de la muestra de carbón activado con una razón de impregnación de 0,75 $\text{gH}_3\text{PO}_4/\text{g}_{\text{precursor}}$. El proceso de preparación del carbón activado es representado en el siguiente diagrama.



Figura 15. Esquema del proceso utilizado en la preparación del carbón activado.

II.1.2. Síntesis del armazón metal-orgánico (MOF)

La síntesis del MOF-235 consideró como referencia el procedimiento reportado por Haque y col. [65] y por Anbia y col. [66], en base a ello se empleó la síntesis solvotérmica, utilizando cloruro férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%, Merck) como metal de aporte, ácido tereftálico (99%, Merck) como ligando orgánico y por solvente N,N-dimetilformamida (DMF, 99%, Merck), (Anexo 1). Primero, se mezcló 0,2 g de ácido tereftálico en 60 mL de DMF, y luego se agitó hasta conseguir la disolución completa. A esta mezcla, se le agregó 0,2 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, agitándose hasta su disolución, se tomó

una alícuota de 30 mL que fue colocada en un tubo Schlenk agregando a esta mezcla 30 mL de etanol (EtOH, p.a., Merck), dicho procedimiento se realizó por duplicado. Los tubos fueron cerrados herméticamente y colocados en un baño de silicona a 80 °C, bajo agitación constante. Culminado el tiempo de reacción, se separaron los cristales de MOF-235 de las aguas madre por centrifugación (400 rpm) y se lavó el producto con la mezcla de DMF: EtOH (1:1). Finalmente se realizó el secado del producto en una estufa a 80 °C (Figura 7 y Figura 16). El producto de síntesis se rotuló como MOF-235-X, siendo X el número de ensayo realizado.

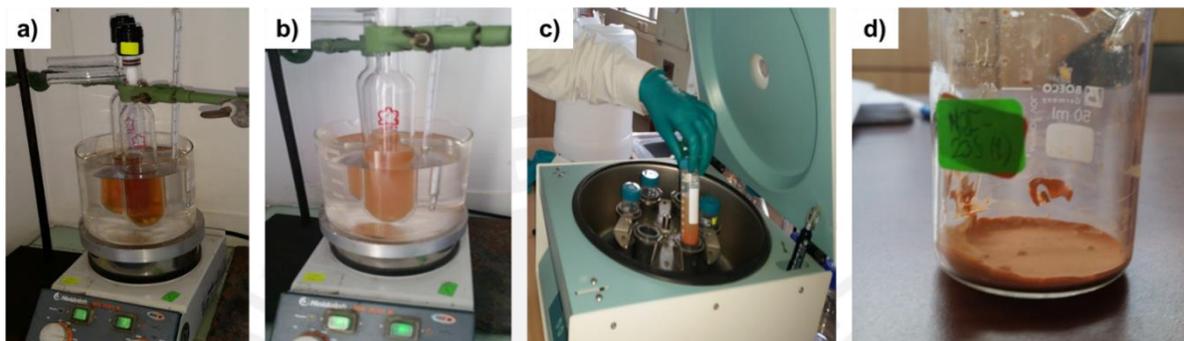


Figura 16. Proceso de síntesis de MOF-235. (a) Inicio de la reacción de síntesis, (b) Síntesis luego de las 24 h, (c) Separación del MOF por centrifugación y (d) Muestra de MOF secada.

II.1.3. Elaboración del material compuesto a base de CA y MOF

La preparación de un nuevo material como el planteado de MOF-235 con carbón activado (CA-MOF) no presenta una metodología de preparación establecida, por lo que se adaptaron distintas metodologías para la deposición de MOF sobre la superficie del material soporte [68]. Se evaluaron dos metodologías:

1) Incorporación de MOF al CA mediante rotaevaporación.

Se prepararon independientemente el carbón activado como el MOF. Previo a su incorporación, se rotaevaporó el CA por 20 min y a alto vacío con agitación constante a 85°C para liberar los poros del material. En cuanto al MOF, se realizó su dispersión empleando un equipo de ultrasonido (Branson, modelo 1510), para ello se colocó el MOF en una mezcla de EtOH: DMF de 1:1 durante 15 min en el baño del ultrasonido. La suspensión de MOF junto con el CA fueron colocados en un balón, el mismo que fue sometido a agitación constante a 50 °C por 6h bajo presión atmosférica. Culminado el tiempo de contacto, se extrajo el solvente haciendo vacío (80 mbar) en el equipo de rotaevaporación, a las siguientes condiciones: 90°C y agitación constante. Finalmente, la muestra del balón se secó en estufa a 85 °C para retirar el solvente remanente.

2) Crecimiento directo del MOF sobre la superficie del CA.

El método de crecimiento directo consistió en mezclar los reactivos utilizados en la preparación de MOF (ácido tereftálico, cloruro férrico y dimetilformamida) y el carbón activado en el medio de reacción, las condiciones de la síntesis fueron establecidas en la sección II.1.2. Según lo planteado, el MOF se forma en la superficie del carbón activado.

La cantidad de CA añadida se varió en la relación de 1 a 10, con respecto a la proporción 1 de MOF. Como indica el procedimiento, luego de las 24h, el producto fue filtrado por gravedad y secado en la estufa a 80 °C.

La nomenclatura para los materiales compuestos fue:CA-X-MOF-YZ, siendo X el grado de impregnación del carbón activado (0,5; 0,75; 1,0; 1,5 g_{H₃PO₄}/g_{precursor}), Y el número del lote de la síntesis (1, 2, 3, etc.) y Z es una letra que indica la repetición de la síntesis (a, b, c, etc.).

II.2. Determinación de la concentración de la dimetilamina (DMA)

La cuantificación de la DMA se realizó empleando la derivatización con ninhidrina en medio básico.

El mecanismo de reacción entre la ninhidrina y la dimetilamina consiste en una sustitución nucleofílica del nitrógeno de la amina hacia la ninhidrina con grupo saliente OH⁻ de la ninhidrina. Finalmente, para estabilizar la nueva molécula se llevó a cabo una reacción de condensación, en la que el átomo de hidrógeno junto con el OH⁻ forman una molécula de agua [97] (Figura 17). Este nuevo compuesto de color amarillo-naranja es el que mediante la técnica de UV-visible permite efectuar la cuantificación de la amina.

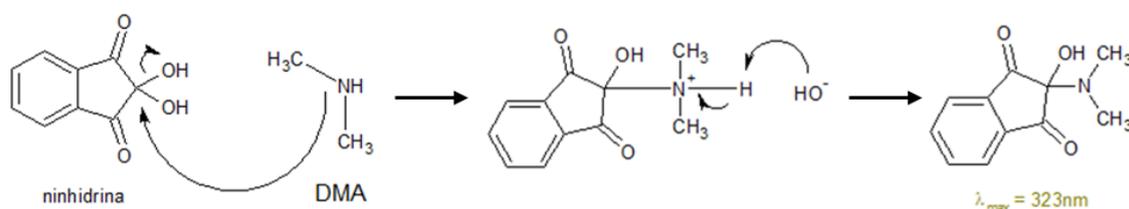


Figura 17. Mecanismo de reacción de la DMA con la ninhidrina en medio básico [98].

El método de detección planteado surgió del procedimiento de detección de aminoácidos empleando la ninhidrina, de esta forma, el método desarrollado por Kaiser

y col. [99] se adaptó para la detección de aminas secundarias como la dimetilamina. Las ventajas del método son la reproducibilidad y el amplio rango de concentraciones que puede ser detectado (0- 500ppm).

El procedimiento consistió en mezclar 1mL de la solución de DMA con 1mL de solución buffer de acetato $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 0,2M para tener un pH constante de 10, además se adicionó a la mezcla 1 mL de solución de ninhidrina (99%, Merck) 0,2% m/v en etanol. La mezcla fue calentada por 10 min a una temperatura de 95 -100 °C. Luego de este tiempo, se observó el cambio de coloración a amarillo-naranja de las soluciones, indicador de la formación del producto de la reacción planteada en la Figura 17; se dejó enfriar la mezcla hasta que se alcanzó la temperatura ambiente. A esta temperatura, se agregó 1mL de la solución de EtOH: H₂O 3:2. Dicha mezcla final fue analizada por el espectrofotómetro UV-visible (Lambda 950, Perkin Elmer) a la longitud de onda de 323 nm.

Para la medida en UV-Visible, fue necesario emplear un blanco. Esta muestra se preparó con 1 mL de buffer, 1 mL de etanol (en reemplazo de la solución de ninhidrina), 1 mL de agua (en reemplazo de la solución de DMA) y 1mL de la mezcla de EtOH: H₂O 3:2. Además del blanco, se preparó la curva de calibración con concentraciones de 0 a 100 ppm de DMA. En la siguiente tabla, se presentan los valores de las concentraciones con sus respectivas absorbancias a 323 nm.

Tabla 4. Valores de las concentraciones de DMA empleadas en la curva de calibración con sus respectivas absorbancias a 323 nm.

Concentración (ppm)	Absorbancia 323nm (U.A.)
0	0,6484
0	0,6985
0	0,6691
10	0,6670
50	0,7929
75	0,8106
100	0,8472
100	0,8572
150	1,0126
200	1,0799
250	1,1265
300	1,2087
400	1,3661
500	1,5122

Los espectros obtenidos para cada una de las concentraciones se presentan en la Figura 18, donde se puede identificar el pico a la longitud de onda 323 nm, previamente se corroboró la correlación entre la concentración de DMA y la absorbancia, linealidad que se mantuvo hasta los 500 ppm es por ello que no se presentan valores a mayores concentraciones que esta.

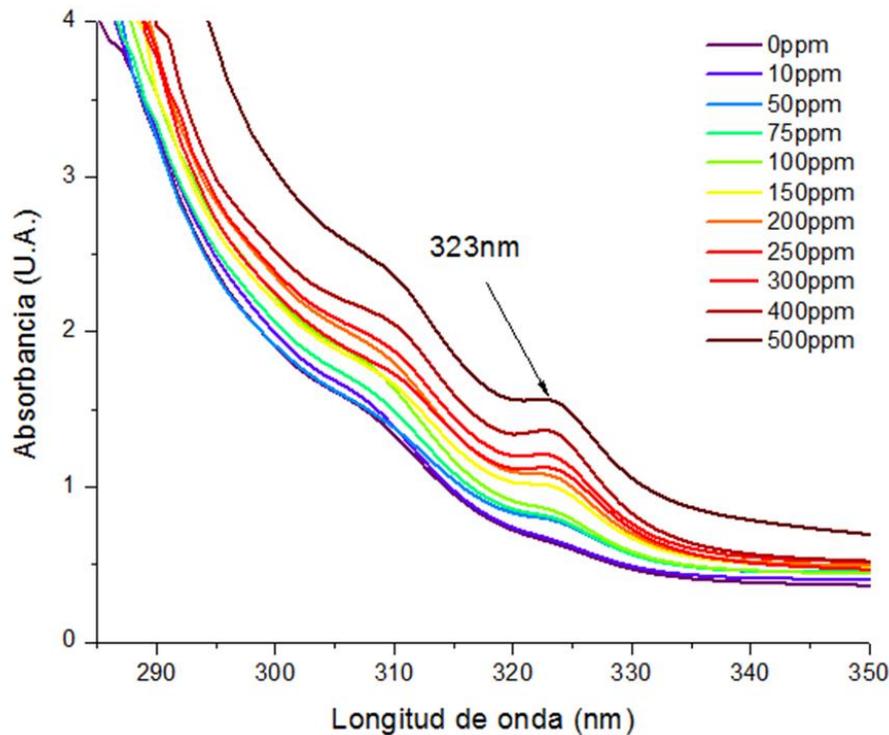


Figura 18. Espectros de absorción de las soluciones de DMA a las concentraciones entre 0 y 500ppm.

En la figura 18 se observa el punto de 0 ppm, el cual corresponde a la medida de la solución en la que se cambió la solución de DMA por agua destilada, la medida a 0 ppm se realizó para saber la absorbancia que se tenía cuando solo se encontraba la ninhidrina en la solución, pues este agente revelador presenta individualmente una coloración amarillenta. Como se muestra en la figura, el espectro a 0 ppm no presenta un pico con longitud de onda máxima ($\lambda = 323$ nm), con lo cual se descartan interferencias a causa de la ninhidrina.

Los valores obtenidos de las soluciones de DMA junto con las absorbancias permitieron obtener la curva de calibración de la DMA. Como se observa en la Figura 19, los puntos en negro son considerados en la curva de calibración, en cuanto a los valores en rojo permiten corroborar que la tendencia lineal solo se mantiene hasta los 500ppm de DMA.

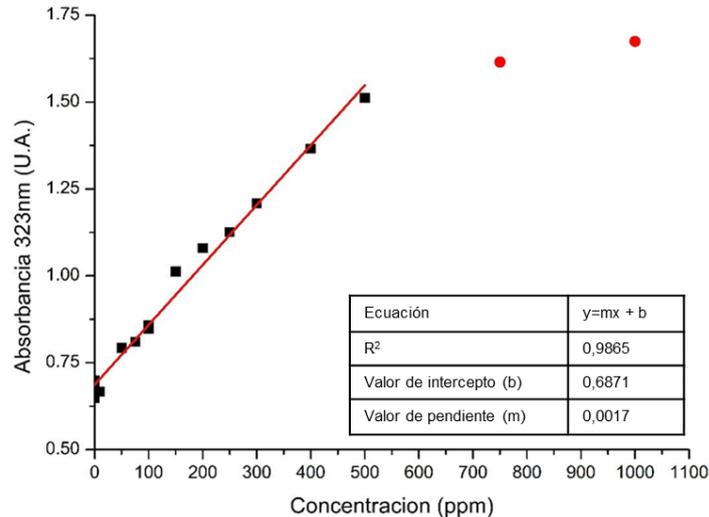


Figura 19. Curva de calibración de la DMA, siendo la DMA derivatizada con ninhidrina para su detección en el espectrofotómetro de UV-visible [98].

La curva de calibración presentada tiene un buen coeficiente de correlación ($R^2 = 0,9865$) entre la concentración de DMA y la absorbancia leída a 323 nm, con lo que se puede decir que en el rango de 0 a 500 ppm, la concentración es directamente proporcional a la absorbancia.

El método establecido para la detección de DMA fue empleado para determinar la concentración tanto en las soluciones iniciales de DMA como en las soluciones que pasaron por el proceso de adsorción para determinar la concentración remanente de DMA. De esta forma, los datos de concentración obtenidos sirvieron para construir las curvas que describen el proceso de adsorción.

II.3. Caracterización fisicoquímica de los materiales adsorbentes

II.3.1. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), permite analizar la química de superficie y determinar los grupos funcionales presentes en los materiales adsorbentes. El análisis por FTIR se realizó preparando una pastilla de la muestra mezclada con KBr (previamente molido y seco), para luego ser analizada por el equipo Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR, obteniendo así el espectro infrarrojo. Las muestras fueron analizadas en el rango espectral de 4000-400 cm^{-1} .

El FTIR además, permite diferenciar los progresivos cambios realizados a la superficie de los carbones activados por los tratamientos de funcionalización (oxidación, tratamiento térmico, incorporación de otra sustancia) y las diferentes condiciones de preparación lo que permitió diferenciar y comparar los materiales de partida con el material compuesto [10].

II.3.2. Determinación de grupos funcionales por titulación Boehm

Esta técnica permite determinar el tipo y la cantidad de grupos funcionales ácidos presentes en la superficie del carbón activado, se basa en la neutralización selectiva por equilibrio. Consiste en neutralizar los grupos ácidos superficiales presentes en la muestra, conociendo el pKa de un grupo funcional ácido dado, este puede ser neutralizado por una base con un valor de pKa mayor. La Tabla 5 presenta la relación de las bases que se emplean en la titulación Boehm [18]:

Tabla 5. Relación de bases utilizadas para el método Boehm [18].

Base	pKa (25°C)	Especies Neutralizadas
Bicarbonato de sodio, NaHCO ₃	6,37	Ácidos carboxílicos
Carbonato de sodio, Na ₂ CO ₃	10,25	Ácidos carboxílicos y lactonas
Hidróxido de sodio, NaOH	15,74	Ácidos carboxílicos, lactonas y fenoles.

En la práctica, la titulación Boehm está limitada principalmente a la determinación de grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos por los reactivos considerados para la determinación [100]. El análisis se realizó a partir de cada base, antes y después de estar en contacto con el carbón activado. Para realizar las titulaciones se empleó un potenciómetro WTW Series PH730 conectado a un electrodo de KCl WTW pH-electrode Sentix 81.

El procedimiento consistió en realizar la titulación para estandarizar las soluciones de partida, el NaOH fue estandarizado con biftalato de potasio, dicha base fue empleada para valorar el HCl, y finalmente se empleó este ácido para valorar las bases restantes; tanto las bases utilizadas como el ácido clorhídrico se trabajaron a la concentración inicial de 0,05M. Se consideraron los blancos de la titulación, poniendo en contacto el carbón a analizar con 20 mL de agua destilada bajo las mismas condiciones del experimento.

Las muestras a analizar fueron los carbones activados, previo a la titulación se mezcló 20 mg del adsorbente con 20 mL de la solución de la base correspondiente (NaOH, NaHCO₃, Na₂CO₃), por un periodo 24 horas bajo agitación constante (300 rpm), luego de este tiempo de contacto, se separó el carbón de la solución por filtración. Las soluciones remanentes fueron tituladas con ácido clorhídrico estandarizado, siendo el resultado del gasto de la titulación el que permite determinar la cantidad de grupos ácidos presentes en la superficie del carbón activado analizado. Las titulaciones fueron realizadas por triplicado.

II.3.3. Determinación de la carga superficial

El punto de carga cero (pH_{PZC} , point of zero charge) fue determinado mediante el método de titulación potenciométrica reportado en la literatura para otros materiales [101]. Este método consiste en poner en contacto 10mg de adsorbente con 20mL de solución de KNO_3 0,1M a diferentes pH (ajustado con soluciones de KOH 0,1M y HNO_3 0,1M) por 24h en agitación constante. Una vez concluido el tiempo, las muestras se filtraron utilizando papel filtro N°42 (grade 393, Lab Technologies Products (Sartorius Stedim Biotech)). Finalmente, con los datos del pH inicial y pH final de las soluciones se obtuvo una gráfica. El pH_{PZC} es el punto donde la curva obtenida de la diferencia de pH (inicial-final) vs pH inicial corta al eje X [102].

II.3.4. Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó en el equipo TA Instruments modelo SDT-Q600, en la Escuela Técnica Superior de Ingeniería y Diseño Industrial de la Universidad Politécnica de Madrid, España. Las medidas realizadas consistieron en registrar la pérdida de peso de la muestra durante el incremento de la temperatura bajo una atmósfera inerte de N_2 . Para el análisis se pesó 20mg de la muestra en polvo la cual fue colocada en una cápsula de platino y sometida a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ desde la temperatura ambiente hasta alcanzar una temperatura de 900°C , a dicha temperatura se mantuvo por 60min. El experimento se llevó a cabo bajo flujo de N_2 de 100 mL/min.

II.3.5. Análisis Textural

Esta técnica permite determinar el área superficial específica y la porosidad de los materiales adsorbentes en estudio en base a la determinación de la isoterma de adsorción-desorción de N_2 a la temperatura de 77K.

La isoterma se obtuvo al graficar la cantidad adsorbida de N_2 versus la presión relativa p/p_0 . Su forma depende de la textura porosa del material y la clasificación de esta isoterma es de acuerdo a lo normado por la IUPAC (Figura 11). Con esta técnica se determinaron los siguientes parámetros texturales: distribución de poro, diámetro de poro, área y volumen de micro y mesoporos.

Para determinar el área superficial se utilizaron las ecuaciones de Brunauer- Emmett-Teller (BET) (Ecuación 19) aplicando una variación de la presión relativa entre 0,01 y 0,3 [18]:

$$\frac{1}{V(P/P_0-1)} = \frac{C-1}{V_m C} (P/P_0) + \frac{1}{V_m C} \quad \text{Ecuación 19.}$$

Siendo: V , volumen adsorbido por gramo de muestra (cm^3/g); V_m , volumen adsorbido para la formación de la monocapa por gramo de muestra (cm^3/g); P , presión de nitrógeno adsorbido en el equilibrio (atm); P_0 , presión de la saturación del nitrógeno en condiciones normales (atm); P/P_0 , presión relativa. C , constante BET relacionado con el calor de adsorción.

El análisis del volumen y del área microporosa se realizó empleando el método t-plot, descrito por el gráfico de volumen de gas adsorbido en función de t (espesor estadístico de una película adsorbida). Los valores de t se calcularon como una función de la presión relativa usando la ecuación postulada por De Boer [103]:

$$t = \left[\frac{13,99}{0,034 - \log(P/P_0)} \right]^{0,5} \quad \text{Ecuación 20.}$$

Donde: t (nm) es la representación del grosor estadístico de la capa adsorbida de N_2 como una función de la presión relativa P/P_0 .

El equipo empleado para esta técnica fue un Gemini VII 2390 modelo V1.02. El tratamiento previo de las muestras adsorbentes consistió en secar las muestras a 110°C por 48 horas. Posteriormente, antes de realizar el análisis, las muestras fueron desgasificadas con He por 2 horas a 250°C .

II.3.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM) con espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX)

Mediante la microscopía SEM se puede observar la morfología de los materiales adsorbentes en estudio. Por su parte, la espectroscopia EDX permite determinar la composición elemental de las muestras, lo que permite identificar la variación de la composición del material desde sus materiales de partida hasta el material compuesto planteado. El análisis se realizó con un: microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 600. Las micrografías se tomaron con las siguientes condiciones: alto vacío, rango de magnificación de 100 - 2000X, varios sistemas de detección: electrones secundarios (SE), electrones retrodispersados (BSE) y detección mixta (MIX).

II.3.7. Difracción de Rayos X (DRX)

Las estructuras de los materiales adsorbentes estudiados fueron determinadas con un difractómetro Bruker, modelo D8-FOCUS, en la Universidad Mayor de San Marcos. El equipo consta de un tubo de Cu de longitud de onda $\text{Cu K}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$, que operó bajo rango angular de análisis (2θ) de 10° a 80° . La velocidad del análisis fue de $0,003^\circ \cdot \text{s}^{-1}$. Además, se empleó un generador de rayos X de 40 kV y 40 mA de salida del tubo y un contador de centelleo como detector.

El análisis por difracción de rayos X del MOF-235 se realizó en colaboración con el Instituto IMSERC, Northwestern University de Illinois, EE.UU. Se utilizó un difractómetro Bruker, modelo D2 PHASER 2nd Gen con radiaciones de Cr, Co y Cu. El rango angular de análisis (2θ) utilizado fue entre 0° a 40° .

II.4. Estudio de la Adsorción de Dimetilamina

Las pruebas de adsorción permitieron conocer la cantidad de DMA removido de la solución por los materiales adsorbentes (CA, MOF y CA-MOF), de esta manera se pudo realizar las comparaciones entre ellos y determinar la eficiencia de los materiales adsorbentes estudiados frente a la remoción de DMA presente en soluciones acuosas. En todos los ensayos de adsorción, se empleó la solución N,N- Dimetilamina (40% w/w peso, Merck).

Los ensayos de adsorción consistieron en obtener las curvas cinéticas e isothermas de adsorción, las primeras permitieron determinar la velocidad de adsorción de la DMA, el tiempo de contacto en que el sistema sólido – líquido (material adsorbente–solución de DMA) alcanza el equilibrio, además de precisar la etapa determinante del proceso de adsorción. Las isothermas de adsorción por su parte, permiten establecer el tipo de interacción entre el adsorbato y la superficie del material adsorbente a temperatura constante, por ello en base a estas isothermas se correlacionan sus valores con los modelos de las isothermas para describir así la relación entre la cantidad del adsorbato retenido y su concentración en el equilibrio en los sistemas sólido – líquido.

El análisis estadístico de los modelos experimentales de adsorción fue estudiado por el coeficiente de correlación (R^2) y el test de chi cuadrado no lineal (χ^2), siendo el valor de R^2 cercano a uno el que presente mejor ajuste lineal y los valores de χ^2 de menor magnitud indican una buena aproximación entre los valores experimentales y los valores propuestos por el modelo [84]:

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_e - q_{em})^2}{q_{em}}$$

Ecuación 21.

Donde: χ^2 es el Chi cuadrado, q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) es la capacidad de adsorción experimental y q_{em} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) es la capacidad de adsorción según el modelo.

II.4.1. Cinéticas de Adsorción

El procedimiento para la determinación de la curva cinética se llevó a cabo por lotes, colocando en viales de 20 mL una masa de 15 mg del material adsorbente en contacto con 10 mL de la solución de 2000 ppm de DMA. Los tiempos de análisis considerados fueron: 5, 15, 30, 60, 120, 240 y 360 min; rango considerado para que la mezcla llegue al equilibrio, en todo momento la mezcla permaneció en agitación constante para lo cual se empleó un agitador múltiple (VELP Scientifica Multistirrer 15) a temperatura ambiente. Culminado el tiempo establecido en cada caso, se filtró la mezcla para separar el material adsorbente de la solución y finalmente, se determinó la concentración remanente de DMA presente en la solución mediante UV-Visible empleando el equipo Lambda 950, Perkin Elmer considerando el procedimiento descrito en la sección II.2. La capacidad de adsorción de DMA en el tiempo (q_t) se determinó mediante:

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m}$$

Ecuación 22.

Donde: C_0 es la concentración inicial de la solución de DMA (mg L^{-1}), C_t es la concentración de la solución remanente en el tiempo t (mg L^{-1}), $V_{\text{solución}}$ es el volumen de la solución de DMA utilizada en la adsorción (L), m es la masa del adsorbente (g) y q_t es la capacidad de adsorción a un tiempo "t" ($\text{mg}_{\text{DMA}} / \text{g}_{\text{carbón}}$). Las curvas cinéticas se obtienen al graficar el valor de q_t versus el tiempo de contacto. Posteriormente, dichos resultados fueron correlacionados con los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, difusión intraparticular y Elovich.

II.4.2. Isotermas de Adsorción

Las isotermas de adsorción permiten elucidar el posible mecanismo de adsorción en condiciones de equilibrio, determinando la capacidad de adsorción en equilibrio versus la concentración del adsorbato en el equilibrio, en este caso para cada punto de la isoterma se requiere variar la concentración inicial del contaminante, manteniendo constante el tiempo de equilibrio determinado a partir de las curvas cinéticas.

El procedimiento fue similar al realizado para los ensayos cinéticos, de esta forma, las isotermas de adsorción se realizan en viales de 20mL, mezclando 15 mg del material adsorbente con 10 mL de la solución de DMA a distintas concentraciones (100- 5000 ppm). El tiempo necesario para alcanzar el equilibrio fue determinado por los ensayos cinéticos (6h). Las isotermas se llevaron a cabo a temperatura y agitación constante. Finalizado el tiempo de contacto pre establecido se separó el material adsorbente de la solución contaminante mediante filtración y se evaluó la concentración de DMA de la solución residual. La capacidad de adsorción de DMA en el equilibrio (q_e) se determinó mediante la Ecuación 7 descrita en la sección I.4.

La isoterma se obtuvo al graficar la capacidad de adsorción de DMA en el equilibrio (q_e) versus la concentración del DMA en el equilibrio (C_e). Posteriormente, los resultados experimentales se correlacionaron con los modelos de isotermas: Freundlich, Langmuir, Elovich, Temkin, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich descritas anteriormente, para poder establecer el posible mecanismo de adsorción.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.1. Preparación de carbón activado

Los carbones activados fueron preparados siguiendo la metodología descrita en la sección II.1.1., siendo esta metodología publicada por Obregón, D. y Sun, M.R. [24].

Los carbones activados obtenidos presentan distinto grado de impregnación con la misma temperatura de activación, en la Tabla 6 se presentan las cantidades iniciales y finales junto con el rendimiento obtenido en la preparación del CA (Anexo 2).

Tabla 6. Resultados de la preparación del CA.

Nomenclatura	Grado de impregnación ($\text{gH}_3\text{PO}_4 / \text{g}_{\text{precursor}}$)	Masa inicial de precursor (g)	Masa final de CA obtenida (g)	Rendimiento (%)
CA-0,5	0,50	25,0	9,8	39%
CA-0,75	0,75	25,0	10,0	40%
CA-1,0	1,0	50,0	16,2	32%
CA-1,5	1,5	25,0	8,8	35%

La variación del grado de impregnación se realizó con el fin de obtener carbones con distinta porosidad y diferente química superficial. Por ello, fue importante la etapa de activación química, pues permite remover el carbono amorfo de las capas intersticiales de la estructura para desarrollar la porosidad y permitir el acceso a la superficie interna del material [74].

En todos los casos se obtuvo un rendimiento por debajo del 50%, estos valores se justifican por el tratamiento al que es sometido el material precursor. Durante la carbonización del precursor ocurre la descomposición pirolítica junto con la eliminación simultánea de muchas especies distintas al carbono (H, N, O, S), en este proceso, se liberan primero los compuestos volátiles de bajo peso molecular seguido de los compuestos aromáticos ligeros y por último, de darse el caso, el gas de hidrógeno [74]. Los valores de rendimiento reportados de preparación de CA indican que para las activaciones químicas, como la realizada con ácido fosfórico, presentan mejores rendimientos (> 30%) que las activaciones físicas (< 20%) [104, 105].

A pesar de la variación del grado de impregnación, los valores de rendimientos no presentan una tendencia con respecto a esta variable, lo que si se tiene en la tabla es

que al aumentar el grado de impregnación por encima de $0,75 \text{ g}_{\text{H}_3\text{PO}_4}/\text{g}_{\text{PRECURSOR}}$ se observa una disminución en el rendimiento.

En los casos de estudio reportados de carbón activado obtenido de cáscara de palma [105] y de semillas de melocotón [104], al igual que en el presente trabajo, no se encontró decrecimiento significativo del rendimiento por el aumento del grado de impregnación. Además, se debe considerar que junto con el rendimiento va la rentabilidad del proceso, la cual se mantiene también aceptable, pues la materia prima empleada (semilla de aguaje) es un residuo orgánico sin ningún valor agregado.

III.2. Síntesis de armazón metal orgánico (MOF-235)

El armazón metal orgánico trabajado es el MOF-235 formulado como $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{tereftalato})_3(\text{DMF})_3][\text{FeCl}_4]$, fue seleccionado por la disponibilidad de los reactivos (ácido tereftálico, cloruro de hierro (III) hexahidratado, etanol y el solvente N,N-dimetilformamida) y por la resistencia del MOF-235 al agua, pues anteriormente ha sido estudiado para la remoción de colorantes de medios acuosos [65].

El procedimiento de la síntesis ha sido detallado en la sección II.1.2., en base al trabajo de Haque y col. [65], el MOF-235 fue sintetizado bajo presión autógena en un tubo Schlenk donde la reacción se mantuvo bajo agitación constante por 24h a 80°C , culminado el tiempo preestablecido, se dejó enfriar la reacción con el fin de favorecer el crecimiento de los cristales de MOF. El producto de reacción obtenido fue un polvo anaranjado (Figura 16), el cual fue separado de la solución por centrifugación, primero para separarlo de la fase acuosa de la síntesis y luego para realizar los lavados del producto con la mezcla de EtOH: DMF 1:1. El producto fue secado finalmente para retirar el remanente de DMF que hubiera quedado en la estructura superficial del material.

En la elaboración de MOF-235 se mantuvieron las variables de síntesis descritas anteriormente: relación molar de reactivos y temperatura de síntesis.

La Tabla 7 describe las cantidades empleadas de cada uno de los reactivos mencionados, además en la tabla se puede observar que se ha repetido esta síntesis por 11 veces, pues para la cantidad de reactivos iniciales planteados se obtuvo alrededor de 0,2 g de producto, insuficiente para las pruebas de caracterización y las pruebas de adsorción. Por ello, fue necesario incrementar la cantidad de reactivos y volumen de solución para poder producir mayor cantidad de MOF, siempre manteniendo las proporciones marcadas por la referencia. Se obtuvo un total de 3,66 g de MOF-235.

Tabla 7. Cantidades de los reactivos empleados en la síntesis de MOF-235 y la masa final obtenida de la síntesis del MOF.

Nomenclatura	Volumen de solución (mL)	Masa de ácido tereftálico (g)	Moles de ácido tereftálico (mmol)	Masa de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	Moles de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mmol)	masa obtenida MOF (g)
MOF-235-1	60	0,2047	1,2322	0,2008	1,0100	0,2195
MOF-235-2	60	0,2185	1,3152	0,2097	0,7758	0,2002
MOF-235-3	60	0,2140	1,2881	0,2009	0,7432	0,1212
MOF-235-4	60	0,2146	1,2918	0,2114	0,7821	0,1664
MOF-235-5	60	0,2107	1,2683	0,2138	0,7910	0,2161
MOF-235-6	90	0,3277	1,9726	0,3100	1,1469	0,3400
MOF-235-7	90	0,3395	2,0436	0,3409	1,2612	0,3629
MOF-235-8	30	0,1029	0,6195	0,1015	0,3753	0,1032
MOF-235-9	150	0,5193	3,1257	0,5141	1,9018	0,5515
MOF-235-10	180	0,6443	3,8783	0,6152	2,2760	0,7137
MOF-235-11	180	0,6203	3,7338	0,6270	2,3196	0,6633

Mediante la caracterización, se garantizó la repetitividad de los ensayos realizados.

III.3. Preparación del material compuesto (CA-MOF)

El material planteado CA-MOF es un nuevo material compuesto, por lo cual, fue necesario adaptar metodologías empleadas para materiales similares [106] con el fin de preparar el composite.

Se escogieron dos metodologías para ese procedimiento: Método 1) la incorporación del MOF al CA, se trata de una preparación del compuesto a partir de los materiales adsorbentes preparados independientemente, y Método 2) el crecimiento directo del MOF sobre el CA, cuya preparación considera la síntesis del MOF con la adición del CA en el proceso.

1) Incorporación de MOF al CA mediante rotaevaporación.

La metodología empleada fue descrita en la sección II.1.3., la cual se asemeja a la impregnación por evaporación, preparación que ha sido empleada para elaborar materiales compuestos de MOF con polímeros o sílice, incluso para realizar intercambios entre metales del MOF [106]. La metodología 1 consistió en mezclar el

MOF-235 y el CA, previamente elaborados por separado, en un solvente de EtOH: DMF 1:1, considerando este medio acuoso por ser el empleado en la síntesis de MOF-235. La Tabla 8 presenta las cantidades empleadas de cada uno de los reactivos junto con el rendimiento obtenido (Anexo 2), considerando por peso teórico la suma de la masa de CA y MOF.

Tabla 8. Reactivos empleados en la síntesis del CA-MOF-235 por el método 1.

Nomenclatura	Masa de CA (g)	Masa de MOF (g)	Relación CA:MOF (w/w)	Volumen de suspensión (mL)	Masa obtenida CA-MOF (g)	Rendimiento (%)
CA-0,75-MOF-235-4	0,1527	0,0257	6	50	0,1537	86,15
CA-0,75-MOF-235-5	0,1251	0,0253	5	5	0,1303	86,63

El método 1 empleó el carbón activado CA-0,75. Las variables consideradas fueron la relación CA: MOF y el volumen de la solución con el fin de mejorar la preparación del CA-MOF. Se trabajaron las relaciones de 6:1 y 5:1 de CA: MOF, variación que no se reflejó significativamente en el rendimiento (86%). Además se consideró la variación del solvente pues a menor volumen la probabilidad de interacción entre ambos materiales era mayor.

Luego de finalizar el procedimiento, se observó que el MOF se quedaba en las paredes del balón de reacción, quedando gran parte de MOF sin incorporarse en el CA, con la disminución del solvente se mejoró la impregnación, siendo efectiva esta medida.

Por el método 1 solo se analizaron dos síntesis debido a que las pruebas de caracterización mostraron que la incorporación de MOF por este método no era homogénea en la superficie de CA y que la fijación de MOF en el CA no era resistente al medio acuoso.

2) Crecimiento directo del MOF sobre la superficie del CA.

La preparación consistió en la síntesis del MOF-235 [65], con la adición del CA al medio de la reacción, consiguiendo la formación de los MOF sobre la superficie del carbón activado.

Según lo propuesto, por este método se busca que los grupos oxigenados del CA interaccionan con los centros metálicos del MOF [107], formando enlaces de coordinación y se logre una distribución uniforme en la deposición de MOF [68].

Se prefirió este enfoque sintético in-situ en comparación al anterior que es un enfoque basado en una mezcla mecano-química, puesto que, (i) los grupos funcionales del CA pueden servir como sitios de nucleación durante la formación de los cristales de MOF, y (ii) se favorecen las reacciones químicas que dan lugar a características sinérgicas favorables para el nuevo composite [108]. Esta metodología de crecimiento directo ha sido empleada en la preparación de nuevos materiales compuestos a partir de MOF, donde agregan de igual forma, el material de soporte (por ejemplo, CA) a la síntesis solvotérmica del MOF [69, 70, 107-110].

En la metodología 2, las variables de preparación fueron el grado de impregnación del CA y la relación de masa de MOF con CA, esta proporción se varió de 1 a 10. Las cantidades empleadas de los reactivos y las condiciones de preparación son indicadas en la Tabla 9:



Tabla 9. Cantidades de reactivos empleados en la síntesis de CA-MOF-235 por el método 2.

Nomenclatura	Volumen (mL)	Masa de ácido tereftálico (g)	Moles de ácido tereftálico (mmol)	Masa de FeCl ₃ .6H ₂ O (g)	Moles de FeCl ₃ .6H ₂ O (mmol)	Masa de CA (g)	Relación propuesta	Relación final	Masa composite (g)
CA-0,50-MOF-235-1	30	0,1018	0,6128	0,1068	0,3951	1,0001	9	8	1,1273
CA-0,50-MOF-235-3	30	0,1006	0,6055	0,1024	0,3788	1,0100	10	4	1,2483
CA-0,50-MOF-235-4	30	0,1020	0,6140	0,1022	0,3781	1,0077	10	4	1,2594
CA-0,75-MOF-235-1	30	0,1006	0,6055	0,1048	0,3877	0,3040	3	2	0,4469
CA-0,75-MOF-235-2	30	0,1006	0,6055	0,1048	0,3877	0,1078	1	2	0,1556
CA-0,75-MOF-235-3	30	0,1018	0,6128	0,1068	0,3951	1,0083	10	3	1,3916
CA-0,75-MOF-235-6	30	0,1083	0,6519	0,1081	0,3999	1,0187	9	6	1,2032
CA-0,75-MOF-235-7	30	0,1083	0,6519	0,1081	0,3999	0,5077	5	3	0,6577
CA-0,75-MOF-235-8	30	0,1006	0,6055	0,1024	0,3788	1,0180	10	3	1,3230
CA-0,75-MOF-235-9	30	0,1006	0,6055	0,1024	0,3788	1,0160	10	3	1,3373
CA-1,0-MOF-235-1	30	0,1004	0,6043	0,1021	0,3777	1,0071	10	2	1,5251
CA-1,0-MOF-235-2	30	0,1004	0,6043	0,1021	0,3777	1,0104	10	2	1,5194
CA-1,0-MOF-235-3	30	0,1004	0,6043	0,1021	0,3777	1,0040	10	2	1,5174
CA-1,0-MOF-235-4	30	0,1020	0,6140	0,1022	0,3781	1,0011	10	3	1,3590
CA-1,5-MOF-235-1	30	0,1076	0,6477	0,1118	0,4136	0,3158	3	1	0,6246
CA-1,5-MOF-235-2	30	0,1076	0,6477	0,1118	0,4136	0,6095	5	2	0,9210
CA-1,5-MOF-235-4	30	0,1004	0,6043	0,1021	0,3777	1,0098	10	4	1,2656
CA-1,5-MOF-235-5	30	0,1004	0,6043	0,1021	0,3777	1,0107	10	7	1,1533
CA-1,5-MOF-235-6	30	0,1020	0,6140	0,1022	0,3781	1,0086	10	6	1,1909
CA-1,5-MOF-235-7	30	0,1020	0,6140	0,1022	0,3781	1,0053	10	6	1,1687

(*) La muestra CA-1,5-MOF-3 no se consideró en el listado, pues no fue realizada correctamente la preparación del composite.

De la Tabla 9 se tiene que los carbones activados empleados en la metodología 2 fueron: CA-0,5, CA-0,75, CA-1,0 y CA-1,5. El volumen de la solución de 30 mL fue el establecido por la referencia [65] para la preparación del MOF-235.

La relación de CA: MOF propuesta, se calculó antes de preparar el composite, por la división de la masa de CA empleada en la síntesis entre la masa de MOF esperada (aproximadamente 0,1 g, depende de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Por ejemplo, la relación esperada del CA-0,50-MOF-235-1 se calculó:

$$\begin{aligned} \text{relación propuesta} &= \frac{\text{masa de CA}}{\text{masa de MOF esperada}} \\ &= \frac{1,0001gCA}{0,3951 \times 10^{-3} \text{molFeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \times \frac{1\text{molFe}}{1\text{molFeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \times \frac{1\text{molMOF}}{4\text{molFe}} \times \frac{1116,132g}{1\text{molMOF}}} \\ &= \frac{1,0001gCA}{0,1102gMOF} \approx 9 \end{aligned}$$

En cuanto a la relación final, es la relación de CA: MOF calculado luego de realizar la preparación del composite, el cálculo se realizó dividiendo la masa de CA entre la masa de MOF, este último valor se obtiene de la diferencia de la masa del composite y el CA, para el mismo ejemplo del CA-0,50-MOF-235-1:

$$\begin{aligned} \text{relación final} &= \frac{\text{masa de CA}}{\text{masa de MOF formada}} \\ &= \frac{\text{masa de CA}}{\text{masa de composite} - \text{masa de CA}} \\ &= \frac{1,0001gCA}{1,1273g - 1,0001g} \approx 8 \end{aligned}$$

De ambas relaciones se tiene que la relación final es siempre menor que la relación propuesta a excepción de la muestra CA-0,75-MOF-235-2. La diferencia entre los valores de las relaciones se puede deber a pérdidas de CA y del MOF durante la preparación o a los sitios limitados del CA para depositar el MOF, con lo cual, el resto de reactivos de MOF quedo en solución sin reaccionar.

La elección de los composites para las pruebas de adsorción, se eligieron luego de corroborar que eran materiales homogéneos identificados por las técnicas de caracterización morfológica.

III.4. Caracterización fisicoquímica de los materiales adsorbentes

Las pruebas de caracterización permitieron describir la química superficial, la morfología, la cristalinidad y las características texturales de los materiales adsorbentes en estudio. Además, permitieron realizar un control de calidad en las repeticiones de los ensayos, pues en los casos del MOF y de CA-MOF fue necesario realizar la preparación en lotes para tener las cantidades necesarias para realizar las pruebas de caracterización y de adsorción.

III.4.1. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Permite un análisis cualitativo de los grupos superficiales de los materiales adsorbentes. Los espectros se interpretaron utilizando las frecuencias características de los grupos funcionales más comunes y los componentes estructurales.

1) Carbones Activados

Los grupos funcionales son características importantes en los carbones activados, ya que determinan las propiedades superficiales de los carbones y tienen implicaciones significativas en su comportamiento de adsorción [111].

En la Figura 20 se muestra los espectros de FTIR de los carbones activados: CA-0,5; CA-0,75; CA-1,0 y CA-1,5. La banda ancha de mayor intensidad a 3450 cm^{-1} se relaciona con el estiramiento del grupo hidroxilo -O-H (presente en los grupos carboxílicos y fenólicos). La posición y la asimetría de esta banda indican la presencia de enlaces de hidrógeno fuertes. La señal de baja intensidad alrededor de 2900 cm^{-1} se relaciona con el estiramiento del enlace C-H , presente en los anillos aromáticos. La señal a 1630 cm^{-1} corresponde al estiramiento del enlace doble C=C presente en anillos aromáticos, mientras que, la señal de 1384 cm^{-1} también representa el estiramiento de C=C pero es característico de poliaromáticos y también es asignada a los estiramientos de enlaces tipo C-O-C (de carboxílicos y carboxilatos) [112].

Las bandas anchas en el intervalo de $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ son característicos de los compuestos fosforosos y fosfocarbonosos [112]. En la figura se observa la señal 1127 cm^{-1} asignada a las especies de fósforo formadas por el agente activante, esta señal se relaciona con estiramientos del grupo P=O en el éster de fosfato, estiramientos de los enlaces C-O en P-O-C y al enlace P=O (OH) [113], [114]. La descripción de las señales encontradas en los carbones activados se presenta en la Tabla 10.

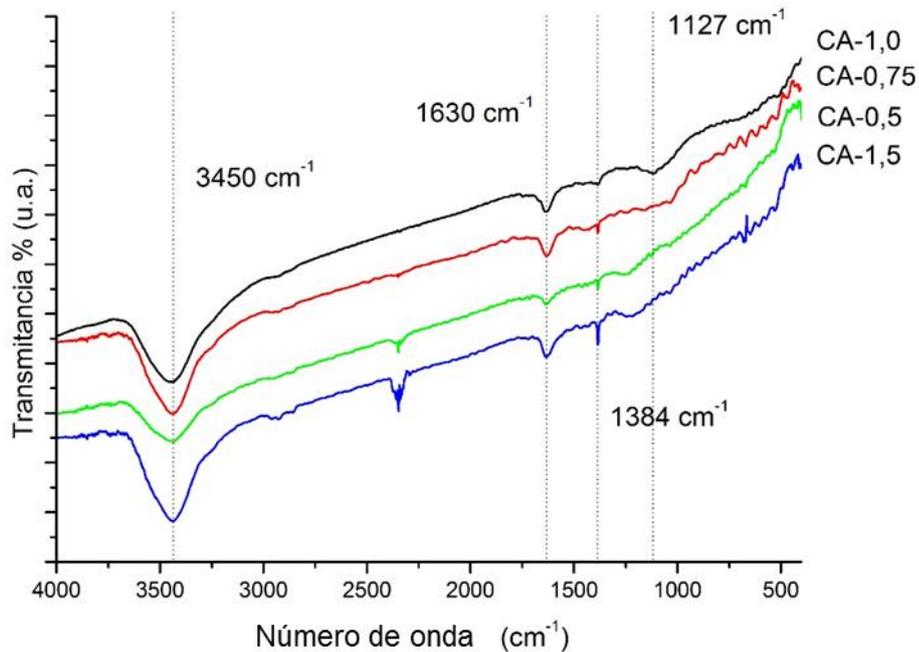


Figura 20. Espectros FTIR de los carbones activados: CA-0,5; CA-0,75; CA-1,0 y CA-1,5 [98].

Tabla 10. Asignación de bandas a los grupos funcionales presentes en los carbones activados.

Banda	Asignación
3450cm ⁻¹	Estiramiento del enlace O-H presente en los grupos carboxílicos –COOH y fenólicos –OH
1630cm ⁻¹	Estiramiento del enlace doble C=C (anillos aromáticos)
1384cm ⁻¹	Estiramiento del enlace doble C=C poliaromático y estiramientos de grupos C-O-C (carboxílicos y carboxilatos)
1127cm ⁻¹	Estiramiento del grupo P=O en el éster de fosfato y al estiramiento C-O en P-O-C o al enlace P=O (OH) (especies fosforadas formadas durante la activación)

Con respecto al precursor (Figura 21), se puede observar que el espectro de la semilla de aguaje presenta más bandas de adsorción que los espectros de los carbones activados. Esto se puede deber a la ruptura de los enlaces químicos durante el proceso de carbonización seguido de la activación química. En cuanto a las intensidades de las bandas de adsorción, luego de la activación química también se observa en los espectros de CA la disminución de intensidad en las bandas de absorción, indicando el cambio en la funcionalidad del precursor [115].

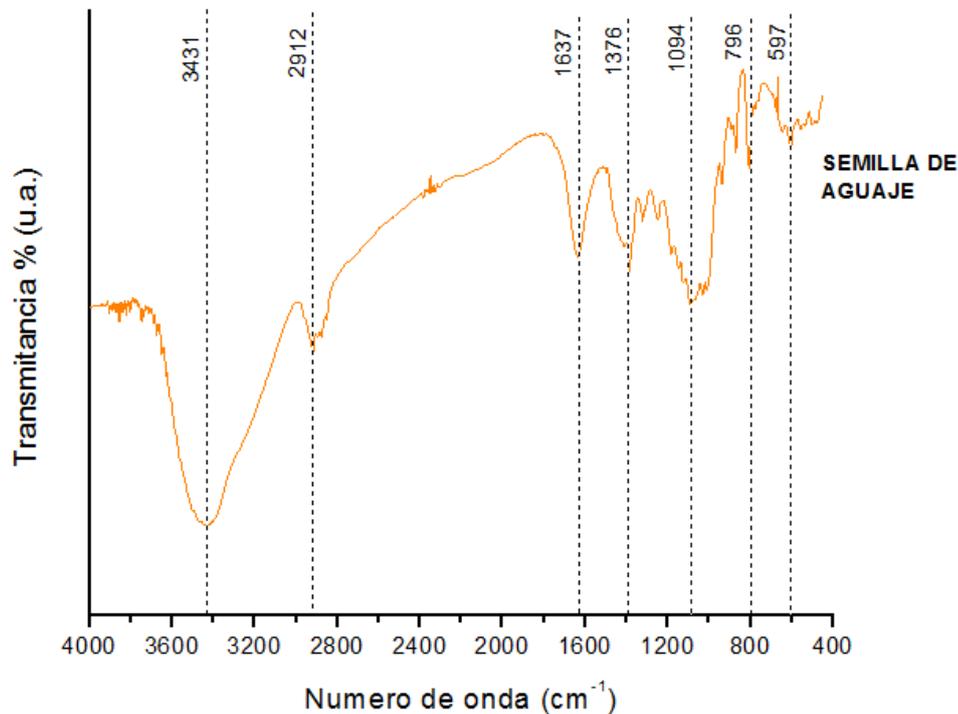


Figura 21. Espectro FTIR de precursor: semilla de aguaje.

2) Armazones metal orgánicos (MOF-235)

El análisis del MOF-235 se realizó por FTIR mediante la preparación de la pastilla de la muestra con KBr, metodología que se indicó en la sección II.3.1. En la Figura 22 se presenta el espectro FTIR del MOF, la asignación de las bandas características se describe en la Tabla 11, las señales obtenidas de las muestras de MOF fueron comparadas con las señales reportadas por Sudik, A.C. y col. [67].

Para cada uno de los lotes de MOF preparados se realizó el análisis FTIR (Anexo 3, Figura 1), con el fin de llevar un control de calidad de las muestras elaboradas, por fines comparativos en esta sección se presenta solo el espectro de la muestra MOF-235-1.

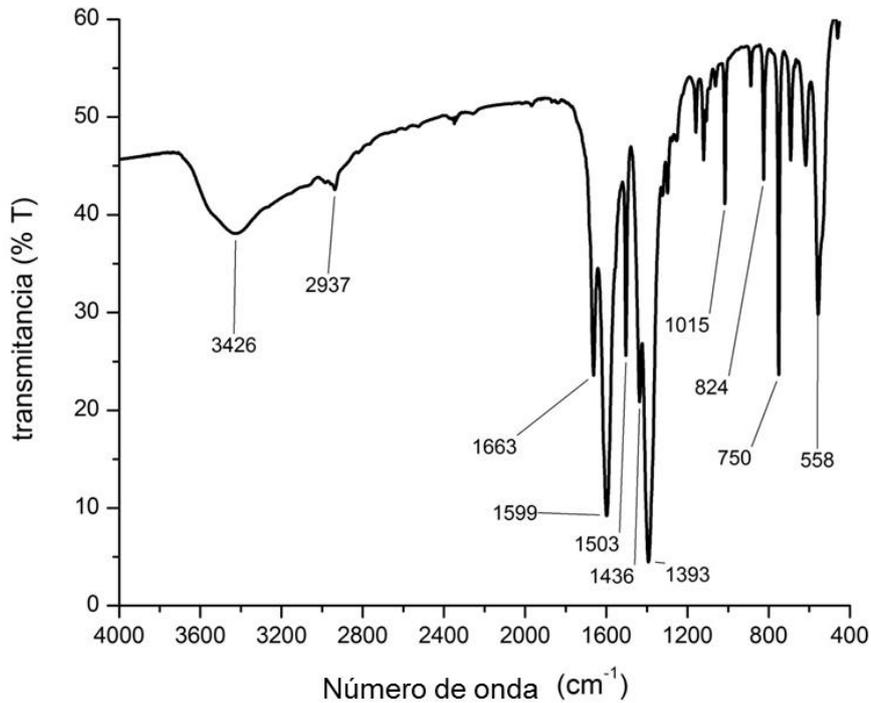


Figura 22. Espectro FTIR del armazón metal orgánico MOF-235 [98].

Tabla 11. Comparativo de los valores de número de onda reportados para el espectro FTIR de MOF-235 con los valores de los MOF elaborados. Las abreviaturas al lado de la señal representan la intensidad, clasificado por: (mf=muy fuerte, f=fuerte, m=media, d=débil).

MOF-235*	Número de onda de MOF elaborados (cm ⁻¹)										
	MOF-235-1	MOF-235-2	MOF-235-3	MOF-235-4	MOF-235-5	MOF-235-6	MOF-235-7	MOF-235-8	MOF-235-9	MOF-235-10	MOF-235-11
3440 (m)	3426	3426	3420	3435	3437	3446	3436	3433	3441	3445	3446
2931 (d)	2937	2937	2938	2936	2938	2938	2938	2938	2938	2938	2938
1663 (f)	1663	1663	1663	1662	1662	1662	1661	1661	1662	1661	1661
1597 (mf)	1599	1598	1598	1597	1598	1598	1598	1598	1598	1599	1599
1505 (m)	1503	1503	1503	1502	1502	1502	1502	1502	1502	1502	1502
1439 (f)	1436	1436	1436	1436	1436	1436	1436	1436	1436	1436	1436
1398 (mf)	1393	1392	1392	1391	1392	1391	1391	1391	1391	1391	1391
1016 (m)	1015	1015	1015	1015	1015	1014	1014	1015	1014	1014	1014
823 (m)	824	824	824	824	824	824	824	824	824	824	824
750 (f)	750	750	750	750	750	750	750	750	750	750	750
554 (f)	558	556	555	554	555	555	555	554	555	555	555

(*) Número de onda de señales reportadas por Sudik, A.C. y col. [67].

De la tabla anterior se corrobora que las señales encontradas para los MOF elaborados corresponden tanto en número de onda como en intensidad con los valores reportados, se puede decir entonces, que los MOF sintetizados son MOF-235 puros. También se pueden destacar las señales características del MOF-235, descritas en la Tabla 12, señales que representan a los grupos funcionales presentes en el armazón metal orgánico. Los picos hallados por debajo de 1000 cm^{-1} no se asignaron por corresponder a la zona de huella dactilar del espectro.

Tabla 12. Señales representativas en el espectro FTIR de los grupos funcionales de MOF-235.

Banda	Asignación
3426 cm^{-1} , 2937 cm^{-1}	Estiramiento de los enlace O-H y C-H
1663 cm^{-1} , 1597 cm^{-1}	Estiramiento en enlace C=O, estiramiento del enlace doble C=C
1503 cm^{-1}	Estiramiento C-C (en anillo aromático)
1436 cm^{-1} , 1393 cm^{-1}	Estiramiento y flexión de enlace C-O

3) Material compuesto CA-MOF-235

El análisis IR de las muestras de composites se realizaron mediante la preparación de la pastilla de la muestra con KBr, según el procedimiento descrito en la sección II.3.1. De esta forma se evaluó, de forma cualitativa, la incorporación del MOF en el carbón activado (Anexo 3, Figuras 2-5). Las tablas 13 y 14 presentan las señales obtenidas de los composites comparadas con las señales reportadas de MOF-235 [67].

Tabla 13. Señales obtenidas de los materiales compuestos preparados a partir de los carbonos CA-0,5 y CA-0,75, comparados con las señales reportadas por el MOF.

MOF-235*	Número de onda de materiales compuestos de MOF (cm^{-1})											
	CA-0,50-MOF-235-1	CA-0,50-MOF-235-3	CA-0,50-MOF-235-4	CA-0,75-MOF-235-1	CA-0,75-MOF-235-2	CA-0,75-MOF-235-3	CA-0,75-MOF-235-4	CA-0,75-MOF-235-5	CA-0,75-MOF-235-6	CA-0,75-MOF-235-7	CA-0,75-MOF-235-8	CA-0,75-MOF-235-9
3440 (m)	3435	3446	3446	3448	3437	3436	3435	3437	3437	3434	3436	3446
2931 (d)	--	2931	2930	--	--	--	--	--	--	--	2926	2928
1663 (f)	1655	1634	1654	1661	1660	1659	1660	1655	1657	1653	1634	1633
1597 (mf)	1596	1600	1580	1599	1599	1604	1599	--	1598	--	--	--
1505 (m)	1501	1503	1505	1501	1501	1505	1501	1500	1504	--	1505	1499
1439 (f)	1437	1439	1455	1437	1437	--	1435	--	--	--	1445	1440
1398 (mf)	1392	1396	1395	1391	1392	1393	1391	1389	1394	1393	1385	1385
1016 (m)	--	1037	1020	1014	1014	1019	1014	--	--	--	1088	1084
823 (m)	824	842	828	824	824	824	824	--	--	--	--	--
750 (f)	750	751	750	750	750	750	750	--	750	--	750	750
554 (f)	555	554	558	554	556	557	555	--	--	--	--	--

(*)Número de onda de señales reportadas por Sudik, A.C. y col. [67].

(**)Las abreviaturas al lado de la señal representan la intensidad, clasificado por: (mf=muy fuerte, f=fuerte, m=media, d=débil).

Tabla 14. Señales obtenidas de los materiales compuestos preparados a partir de los carbones CA-1,0 y CA-1,5, comparados con las señales reportadas por el MOF.

MOF-235*	Número de onda de materiales compuestos de MOF (cm ⁻¹)									
	CA-1,0-MOF-235-1	CA-1,0-MOF-235-2	CA-1,0-MOF-235-3	CA-1,0-MOF-235-4	CA-1,5-MOF-235-1	CA-1,5-MOF-235-2	CA-1,5-MOF-235-4	CA-1,5-MOF-235-5	CA-1,5-MOF-235-6	CA-1,5-MOF-235-7
3440 (m)	3447	3450	3437	3450	3435	3437	3441	3440	3436	3430
2931 (d)	2933	2931	2930	2932	2931	--	2928	2942	2950	2955
1663 (f)	1647	1649	1652	1633	1659	1659	1634	1638	1636	1639
1597 (mf)	--	--	--	--	1599	1600	--	--	--	--
1505 (m)	1501	1499	1503	1498	1498	1501	1503	1504	1498	1499
1439 (f)	--	--	--	--	1437	1437	1440	1441	1437	1441
1398 (mf)	1389	1390	1393	1385	1391	1391	1385	1382	1392	1388
1016 (m)	1167	1078	1168	1088	--	1015	1091	1093	1096	1097
823 (m)	--	--	--	--	824	824	--	--	--	--
750 (f)	--	--	--	--	750	750	--	--	--	--
554 (f)	--	--	--	--	556	556	--	--	--	--

(*)Número de onda de señales reportadas por Sudik, A.C. y col. [67].

(**)Las abreviaturas al lado de la señal representan la intensidad, clasificado por: (mf=muy fuerte, f=fuerte, m=media, d=débil).

De las tablas se tiene que luego de la incorporación del MOF al carbón activado, los grupos funcionales característicos del MOF se mantienen intactos, esto indica que, se puede reconocer, por las señales obtenidas de FTIR, que en el material compuesto final se encuentra el MOF, a pesar de que las señales del carbón activado se presentan en baja intensidad en comparación con las señales del MOF. Por tanto, en los espectros CA-MOF, las señales aproximadas a 2930,1600, 1503, 1390 y 750 cm⁻¹ se pueden asignar al MOF.

En las siguientes figuras 23-26 se comparan las señales del espectro FTIR de los materiales compuestos obtenidos con las señales de los respectivos materiales de partida CA y MOF, las figuras se distinguen de acuerdo al grado de impregnación de carbón activado que fue empleado en cada caso.

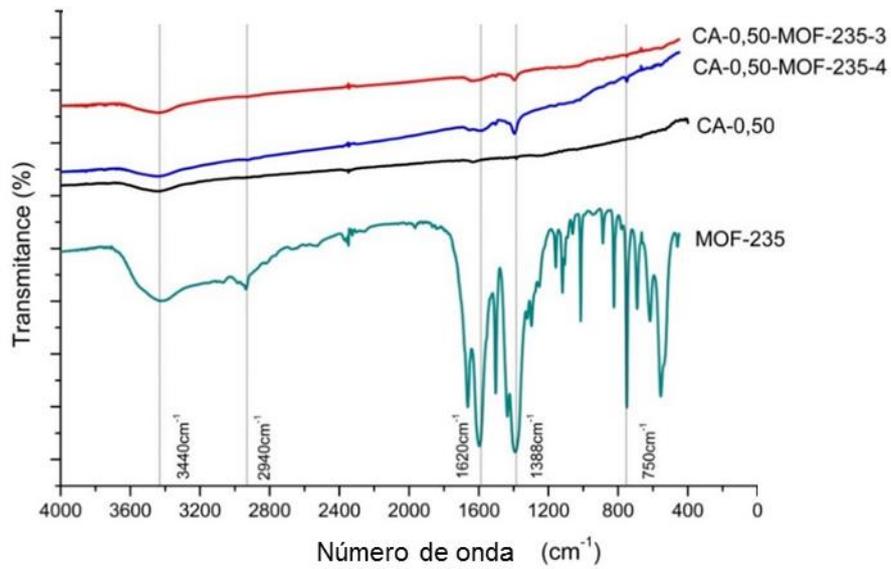


Figura 23. Espectros FTIR de los materiales compuestos preparados a partir de MOF y CA-0,5 [98].

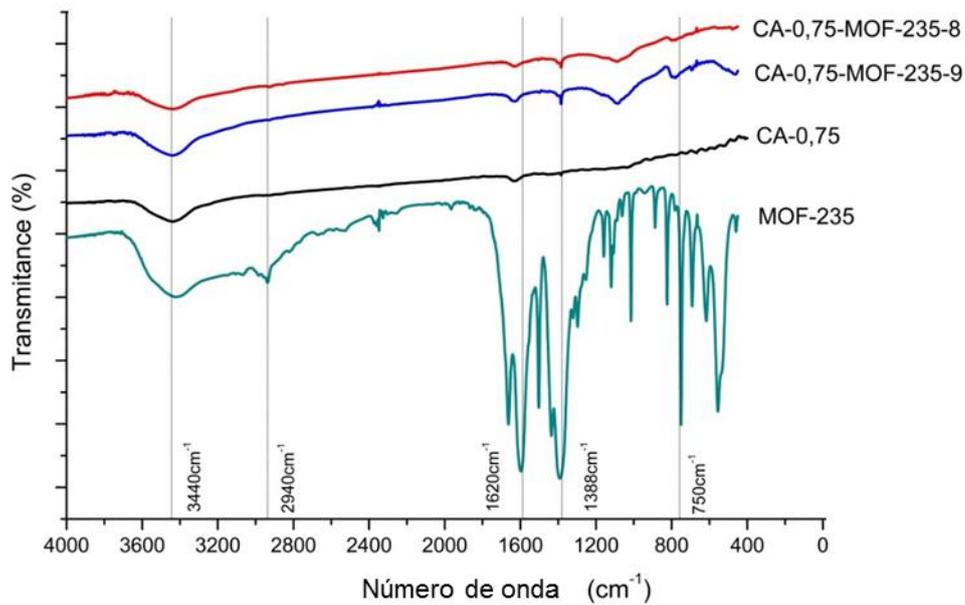


Figura 24. Espectros FTIR de los materiales compuestos preparados a partir de MOF-235 y CA-0,75 [98].

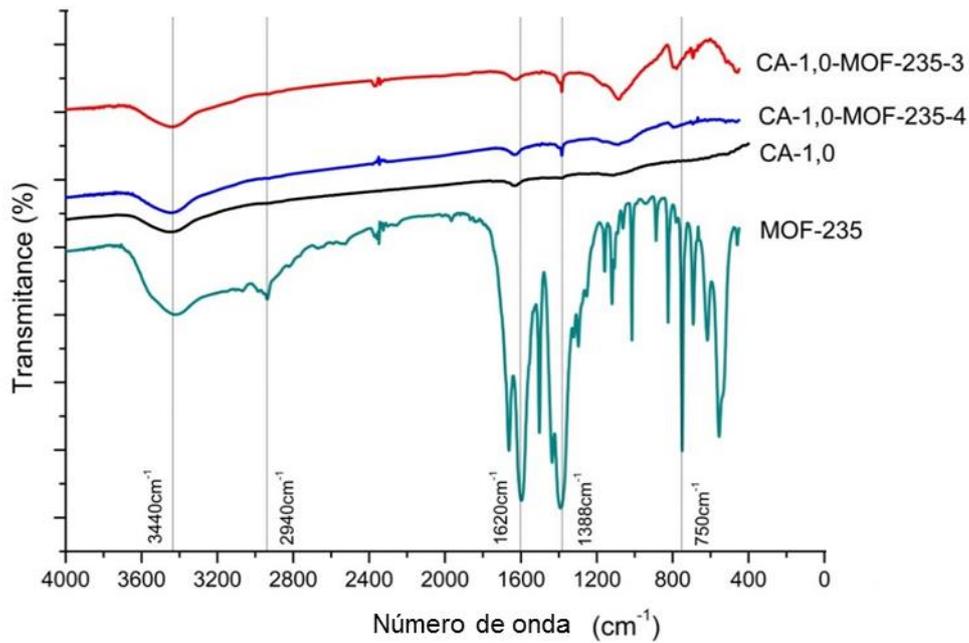


Figura 25. Espectros FTIR de los materiales compuestos preparados a partir de MOF-235 y CA-1,0 [98].

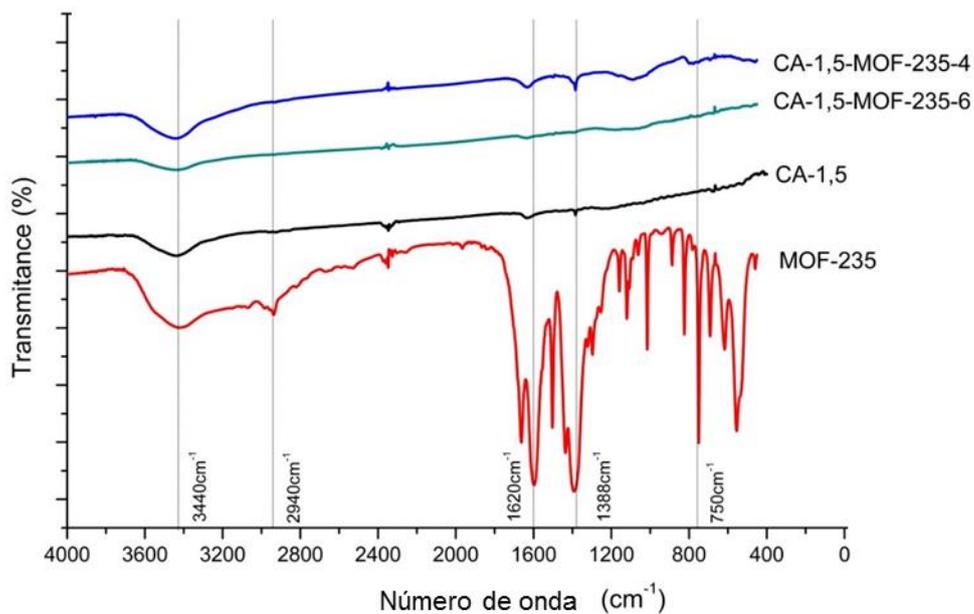


Figura 26. Espectros FTIR de los materiales compuestos preparados a partir de MOF-235 y CA-1,5 [98].

Los espectros FTIR anteriores presentan las señales características mostradas en la Tabla 15, las cuales corresponden tanto al MOF-235 como al carbón activado, sin embargo, como se observa en las figuras, se ha dado el caso de superposición de señales de ambos materiales precursores en el espectro del material compuesto. Las bandas resaltadas en la tabla se asignaron tanto a grupos funcionales presentes en el MOF y el CA, y en algunos casos, se realizó la asignación a ambos materiales por la superposición de las señales existentes.

Tabla 15. Bandas representativas de los materiales compuestos elaborados con sus respectivas asignaciones asociadas a los materiales de partida.

Banda (cm ⁻¹)	Asignación	Material
3426, 2937	Estiramiento de los enlace O-H y C-H Estiramiento del enlace O-H presente en los grupos carboxílicos –COOH y fenólicos –OH	MOF-235, CA
1663, 1597	Estiramiento del enlace C=O, estiramiento del enlace doble C=C	MOF-235, CA
1503	Estiramiento del enlace C-C (en el anillo aromático)	MOF-235
1436, 1393	Estiramiento y flexión de enlace C-O	MOF-235
1065	Posibles especies de fósforo formadas en CA, posiblemente al estiramiento del grupo P=O en el éster de fosfato y al estiramiento C-O en P-O-C o al enlace P=O (OH)	CA
823 , 750	Flexión fuera del plano del enlace C-H en anillo aromático aparece alrededor de los 800 cm ⁻¹	MOF-235, CA
554	Vibraciones de estiramiento de los enlaces simples de carbono (C-C).	MOF-235, CA

Mediante el análisis FTIR se pudo confirmar la presencia de MOF en el material compuesto final. A pesar de ser una técnica cualitativa, la presencia de las señales características del MOF-235 indica su presencia en el material compuesto.

III.4.2. Determinación de grupos funcionales del CA por titulación Boehm

Los diversos grupos ácidos se determinaron con el supuesto de que NaOH neutraliza los grupos: carboxilo, lactona y fenólicos, el Na₂CO₃ neutraliza los grupos carboxilo y lactona, y NaHCO₃ neutraliza el grupo carboxilo [111] (Anexo 4).

La activación del material precursor se realizó con un agente ácido, por tanto, es importante la identificación de los grupos ácidos presente en la superficie del CA. La cuantificación de estos grupos se realizó mediante la titulación Boehm (Tabla 16).

Tabla 16. Grupos funcionales presentes en los carbones activados a distinto grado de impregnación determinados por el método Boehm.

Muestra	Cantidad de grupos funcionales (mmolH ⁺ /g)			
	Total	Carboxílicos	Lactónicos	Fenólicos
CA-0,5	5,27 ± 0,37	1,21 ± 0,11	3,00 ± 0,19	1,06 ± 0,42
CA-0,75	4,22 ± 0,16	1,12 ± 0,04	3,08 ± 0,31	0,03 ± 0,35
CA-1	3,30 ± 0,35	1,12 ± 0,01	2,03 ± 0,31	0,14 ± 0,47
CA-1,5	4,32 ± 0,48	0,95 ± 0,50	2,74 ± 0,59	0,65 ± 0,77

La variación de los grupos funcionales ácidos y grupos ácidos totales con respecto al grado de impregnación se presenta en la Figura 27. En la cual se observa las tendencias de los grupos de acuerdo al grado de impregnación de los carbones, se puede destacar que los carbones activados a base de semillas de aguaje presentan una mayor proporción de grupos lactónicos seguido de los grupos carboxílicos cuyo contenido se mantuvo casi invariable frente a los distintos grados de impregnación. Finalmente se encuentra un bajo contenido de grupos fenólicos.

En la Figura 27 también se muestra que la concentración de los grupos ácidos totales tiene un máximo en los carbones CA-0,5 y CA-1,5, siendo la acidez total menor en los carbones CA-0,75 y CA-1,0. En el caso de los grupos fenólicos (acidez fuerte, color azul) y los grupos ácidos totales (color verde) se presenta la misma tendencia, presentando valores mínimos en el CA-1,0. Los grupos lactónicos (de acidez intermedia, color rojo) presenta un valor mínimo de 2,03 mmolH⁺/g en el CA-1,0 y 3 mmolH⁺/g en los carbones restantes. Por último, los grupos carboxílicos (ácido débil, color negro) presentan la tendencia a un ligero decrecimiento con el aumento de grado de impregnación.

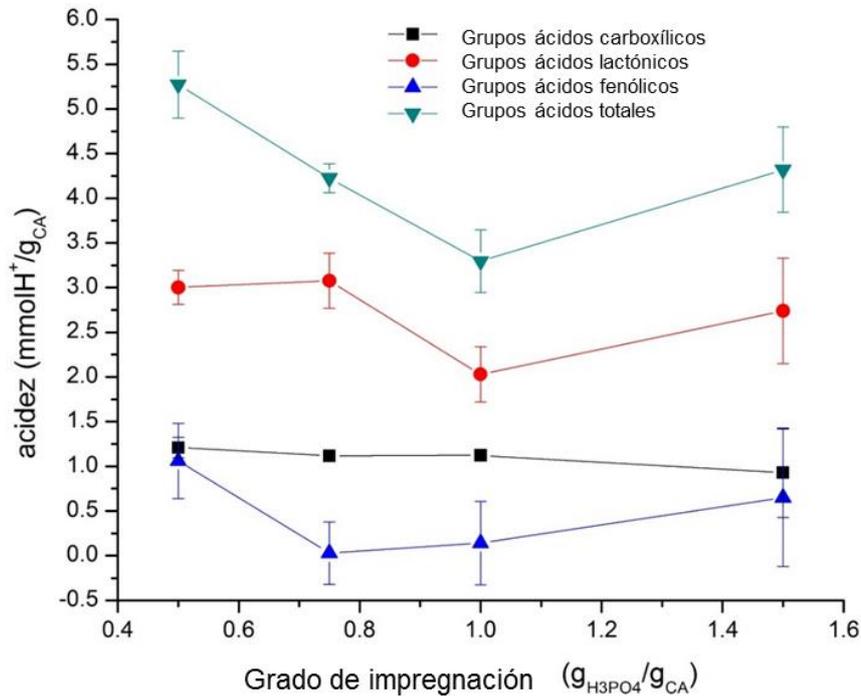


Figura 27. Variación de la cantidad de grupos ácidos totales y de los grupos ácidos funcionales (carboxílicos, lactónicos y fenólicos) en los carbones activados. Las barras asociadas a cada punto corresponden a la desviación estándar de cada valor medido [98].

Las fuentes que contribuyen a la formación de grupos ácidos superficiales en el material de partida son la activación con ácido fosfórico, la temperatura de activación y el grado de impregnación. En cuanto al agente activante, este tiene una doble función pues oxida la superficie y genera grupos fosforados. La temperatura de activación también favorece la formación de grupos oxigenados, sin embargo, a la temperatura de activación empleada (600 °C) muchos de los grupos funcionales se descomponen a esta temperatura (> 400°C) [116]. Los bajos grados de impregnación favorecen la formación de los grupos superficiales formados por la oxidación del aire en contacto con el CA, conforme se aumenta el grado de impregnación esta reacción se ve obstruida por el ácido fosfórico, no incorporado en el carbón, el cual forma una película que limita la difusión del oxígeno a la superficie del CA. De esta forma, se puede explicar porque la acidez total es baja en un carbón con alto grado de impregnación CA-1,0. Este comportamiento ha sido reportado en carbones activados con ácido fosfórico preparados a partir de granos de café [117].

La cuantificación de los grupos superficiales de los carbones activados es importante para conocer el mecanismo de interacción del MOF con la superficie de carbón activado.

Petit, C. y Badosz, T.J. interpretan este mecanismo en el material compuesto de óxido de grafito y MOF, indicando que la interacción entre ambos materiales se da por los grupos ácidos oxigenados del CA y los metales de coordinación correspondientes al MOF mediante un enlace de coordinación [108]. De acuerdo al enunciado, el CA-0,5 presentará mayor cantidad de sitios activos para la deposición de MOF a diferencia del CA-1,0, siguiendo la tendencia de acidez total presentada.

III.4.3. Determinación del punto de carga cero (pH_{PZC})

El punto de carga cero (pH_{PZC} , point of zero charge) de los carbones activados se determinó empleando la metodología descrita en la sección II.3.3. Los datos experimentales obtenidos de los carbones son: pH inicial y pH final, este último se define como el valor de pH luego de mantener la muestra en contacto por 24h con una solución a un valor de pH determinado, ambos datos son listados en la siguiente tabla.

Tabla 17. Valores experimentales de pH obtenidos en la determinación del pH_{PZC} de los carbones activados.

CA-0,5		CA-0,75		CA-1,0		CA-1,5	
pH inicial	pH final						
2,118	2,128	2,124	2,173	2,123	2,149	2,124	2,155
2,641	2,774	3,087	2,969	3,048	2,868	3,072	2,897
4,048	2,969	4,046	3,354	4,047	3,186	4,047	3,081
4,64	2,988	5,096	3,38	5,113	3,206	5,167	3,128
6,209	2,962	6,164	3,313	6,127	3,097	6,08	3,204
7,413	2,954	7,436	3,296	6,723	3,048	7,915	3,224
8,87	2,938	8,751	3,334	8,698	3,126	8,136	3,227
9,118	2,971	9,031	3,288	9,186	3,107	9,203	3,241
10,054	2,995	--	--	10,045	3,178	10,05	3,289
11,002	3,391	11,025	4,21	11,021	3,799	11,029	4,058
12,012	11,481	12,011	11,571	11,999	11,504	11,998	11,514

La Figura 28 representa los valores experimentales obtenidos, siendo el punto de carga cero el punto donde el pH final (en equilibrio) se mantiene constante, esta tendencia se puede observar para todos los carbones en el tramo intermedio de cada uno de los carbones.

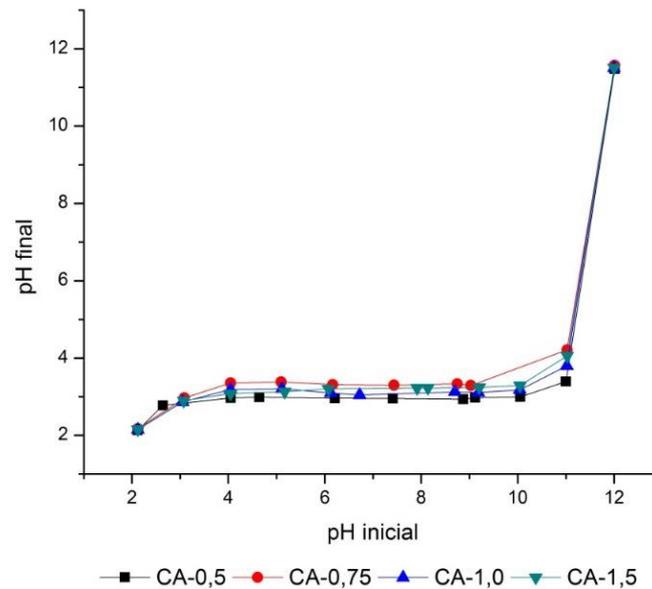


Figura 28. pH inicial vs. pH final de los carbones activados con distinto grado de impregnación [98].

De forma analítica, el pH_{PZC} se obtiene al graficar la diferencia de pH versus el pH inicial, la intersección de la recta obtenida con el pH inicial (eje x) indica el valor de punto de carga cero (Anexo 5), los valores obtenidos mediante esta forma son listados en la Tabla 18.

Tabla 18. Valores de pH_{PZC} de los carbones activados obtenidos de forma analítica.

Material	pH_{PZC}
CA-0,5	2,969
CA-0,75	3,371
CA-1,0	3,158
CA-1,5	2,993

Todos los valores obtenidos indican que se trata de superficies ácidas cargadas positivamente dado que el pH_{PZC} es menor que 7. La explicación a los valores obtenidos se puede asociar con el agente activante empleado, el ácido fosfórico. Los valores de pH_{PZC} de los carbones muestran una concordancia con la cantidad de grupos funcionales obtenidos mediante la titulación Boehm, siendo los carbones CA-0,5 y CA-1,5 los que presentan mayor acidez con respecto a los otros carbones.

III.4.4. Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis TGA permite distinguir los procesos de descomposición térmica en base a la pérdida de peso del material y el rango de temperatura en el que ocurre este proceso se asocia a un fenómeno en particular del material.

1) Material Precursor

El material precursor presenta dos etapas de pérdida de peso, la primera ocurre entre los 25 -128 °C, esta pérdida de peso (3,2%) se asocia con la pérdida de agua fisisorbida por la semilla de aguaje. La segunda etapa se presenta en el rango de 202 – 325 °C con el mayor porcentaje de pérdida de peso (54,7 %), esta etapa se relaciona con la composición característica de los materiales lignocelulósicos, como cáscara de coco, bambú, cáscara de palma, entre otros. La composición de los materiales lignocelulósicos determinan el perfil de descomposición térmica: hemicelulosa (200-260 °C), celulosa (240-350 °C) y lignina de (280 -500 °C). Por encima de los 400 °C, ocurre una despolimerización del material, con ruptura por los enlaces de éteres y C-C [118].

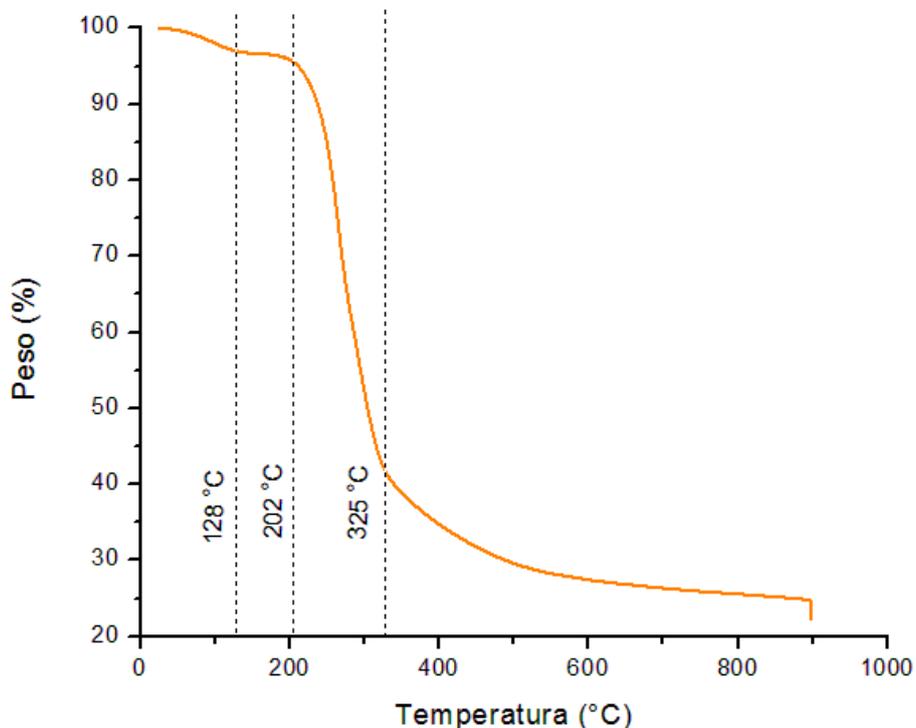


Figura 29. Análisis termogravimétrico de la semilla de aguaje.

2) Carbones Activados

El análisis TGA de los carbones activados en general presenta el mismo perfil para los carbones con diferente razón de impregnación con la diferencia en los porcentajes de pérdida de peso. El perfil de descomposición térmica es completamente distinto al del precursor, en este caso, se presentan dos etapas, en la primera de 25- 102 °C se relaciona con la deshidratación del material, por el agua fisisorbida en los microporos y mesoporos. Luego en el tramo de 102,6 - 700°C se tiene una ligera pérdida de peso, de aproximadamente 5% asociada a la descomposición de los grupos superficiales oxigenados de los carbones [117]. Dado que se obtiene una ligera pérdida de peso en un rango de 600 °C se puede considerar que en este tramo se presenta estabilidad térmica para todos los carbones, además este es el rango en el que se encuentra la temperatura de activación trabajada (600 °C). Por encima de los 700°C el material está completamente carbonizado y se puede asociar distintos procesos: reacciones de condensación aromática, descomposición de la estructura matriz del CA, degradación de las estructuras estables del precursor (lignina o hemicelulosa, residuales del proceso de activación) y pérdida de grupos funcionales presentes en los poros internos.

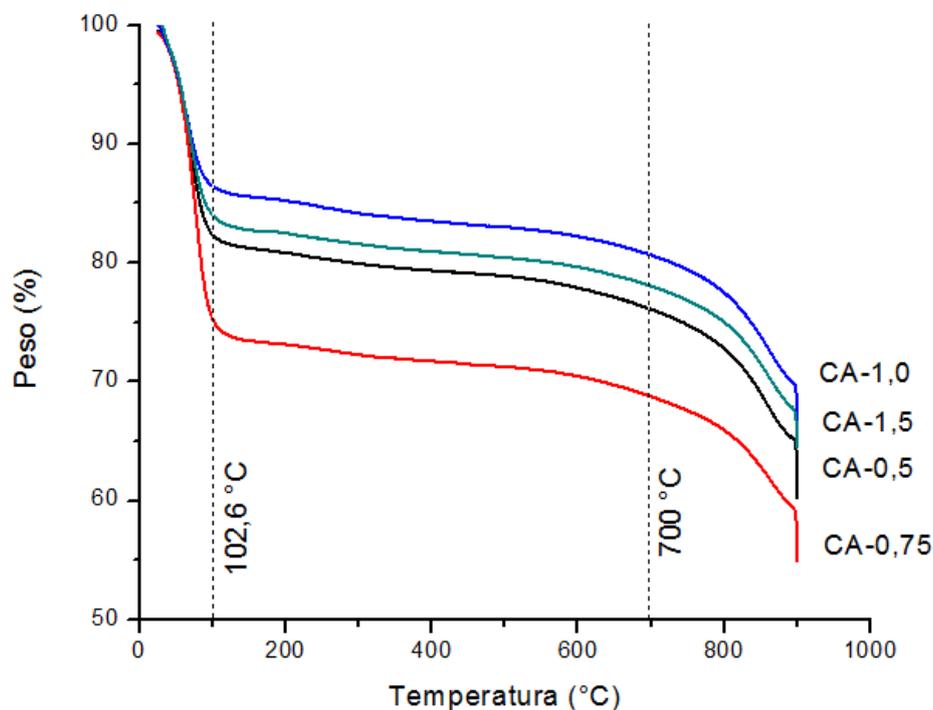


Figura 30. Análisis Termogravimétrico de los carbones activados: CA-0,5; CA-0,75; CA-1,0 y CA-1,5.

3) Armazón Metal orgánico (MOF-235)

El análisis TGA del MOF-235 se realizó con el fin de corroborar la pureza del material, y se comparó con la información reportada de este MOF por Sudik, A; Yaghi, O. y col. [67]. En la Figura 31 se presenta el perfil de descomposición térmica de MOF-235 obtenido.

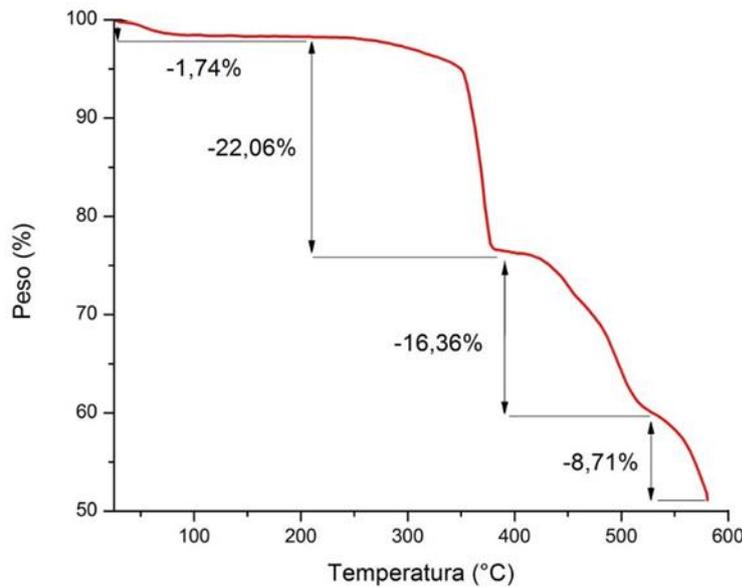


Figura 31. Análisis termogravimétrico del armazón metal orgánico MOF-235 [98].

Las etapas de descomposición, los rangos de temperatura y los porcentajes de pérdida de peso obtenidos de la Figura 31, fueron comparados con los reportados en la referencia [67] y presentados en la Tabla 19:

Tabla 19. Rangos de temperatura y porcentajes de pérdida de peso de MOF-235 [67].

Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Porcentaje de pérdida de peso (%)	Asignación
30	50	-4,34	Pérdida de solvente
50	75	-17,81	Pérdida de tres moles de DMF (libre)
75	350	-25,80	Pérdida de tres moles de DMF (ligadas a la estructura)
350	- -	descomposición	- -

El análisis TGA de la muestra elaborada de MOF-235 presenta 4 etapas. La primera etapa con una pérdida de peso de 1,74% en el rango de 25- 210 °C, asociado a la pérdida de DMF que se encuentra adsorbida en los poros del material, la pérdida de peso es pequeña en comparación con la presentada en la referencia (4,34 %), debido

al secado previo del MOF (en la última etapa de preparación con el fin de remover el DMF adsorbido). En segunda etapa se obtiene una pérdida de peso de 22% en el rango de 210- 407 °C que corresponde, según lo reportado a la pérdida de tres moles de DMF de la estructura del MOF, el valor extraído de la referencia es de 20,1%, en esta etapa se puede decir que el MOF-235 ha perdido su estructura. Se identifica la tercera etapa con una pérdida de peso de 16,36 % en 407 – 532 °C y finalmente, la cuarta etapa con un porcentaje de pérdida de 8,71 % en el rango de 532- 550 °C, siendo esta una pérdida continua de peso del MOF, indicando la descomposición del material.

La comparación realizada comprueba la identidad de la muestra preparada como el armazón metal orgánico MOF-235.

4) Materiales Compuestos

Los perfiles térmicos (TGA) de los materiales compuestos se presentan en la Figura 32 e indican que se trata de la unión de los perfiles del CA y del MOF. Se observan múltiples etapas en la descomposición térmica. Además, se observa claramente que los composites de CA-0,5-MOF-235 y CA-1,5-MOF-235 tienen menor pérdida de peso que los composites CA-0,75-MOF-235 y CA-1,0-MOF-235, coincidente con la mayor acidez que presentan los dos primeros con respecto a los últimos, como se indicó anteriormente.

En la etapa inicial, de 25 -102,6 °C, se asoció como en los casos anteriores con el agua fisisorbida que se puede presentar en los poros del material y al DMF adsorbido en los poros. El siguiente tramo de 102,6 – 700 °C se presentaba poco porcentaje de pérdida de peso en el caso de los carbones activados (aprox. 5%), sin embargo, en los materiales compuestos se presentan múltiples etapas asociadas a la pérdida del solvente DMF estructural del MOF depositado en el material y por encima de 350 °C a la descomposición del MOF por los ligandos orgánicos.

Se puede relacionar directamente la pérdida de peso del MOF con el contenido del mismo que está presente en el material compuesto, si se asume la curva de los carbones activados como línea base y solo se considera la variación de porcentaje de pérdida de peso restante en el rango de 102,6 - 700°C, se obtiene el porcentaje de MOF incorporado en el carbón activado [69]. El estimado de los porcentajes de MOF en el material compuesto se presenta en la Tabla 20, observándose que guarda concordancia con la relación CA: MOF propuesta en la síntesis de los materiales compuestos de 10:1.

Tabla 20. Estimación del contenido de MOF-235 en los composites CA-MOF.

Muestra	Contenido porcentual de MOF en el material compuesto (%)
CA-0,5-MOF-235	7,82 %
CA-0,75-MOF-235	13,49 %
CA-1,0-MOF-235	10,43 %
CA-1,5-MOF-235	7,55 %

La temperatura de trabajo de los materiales compuestos está limitada por el contenido de MOF-235, por esta razón los ensayos se realizaron por debajo de los 330 °C, para evitar daños estructurales al MOF al igual que su descomposición [11].

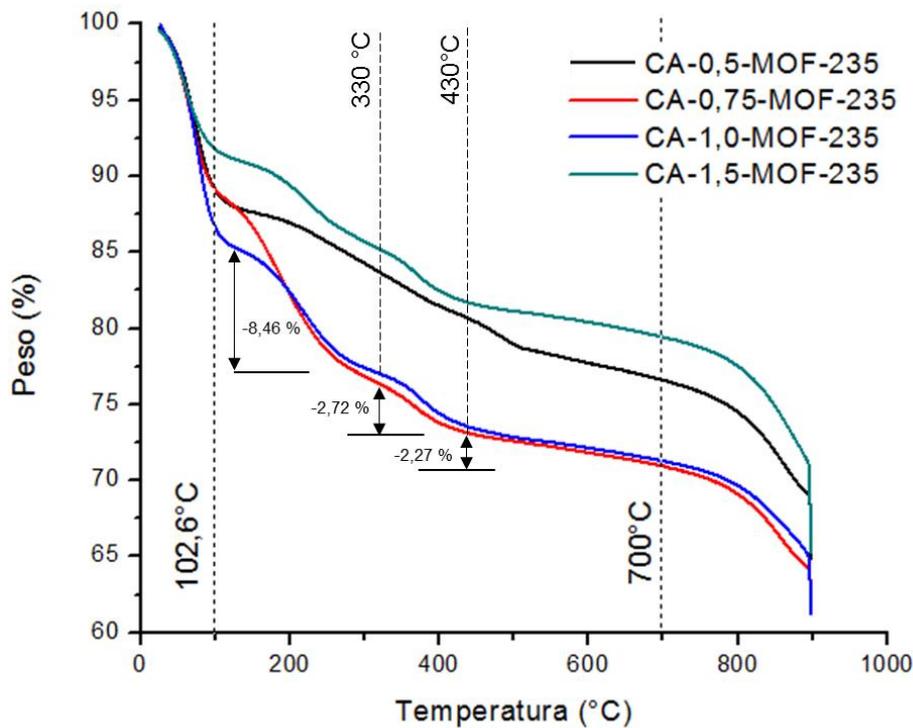


Figura 32. Análisis termogravimétrico bajo atmósfera de nitrógeno de los materiales compuestos: CA-0,5-MOF-235; CA-0,75-MOF-235; CA-1,0-MOF-235 y CA-1,5-MOF-235.

III.4.5. Sorción de N₂, Área Superficial y Distribución de Poros

El análisis textural a través de sorción de nitrógeno permite caracterizar la porosidad de los materiales adsorbentes determinando el área superficial (distinguiendo entre área mesoporosa y microporosa), además del volumen de microporo y el diámetro promedio de los poros.

Los carbones activados elaborados presentaron altas áreas superficiales, superiores a 600 m²/g y están formados en su mayor parte por microporos (90%) y en baja

proporción, debajo de 9%, por mesoporos. Los parámetros texturales encontrados para los carbones activados se presentan en la Tabla 21:

Tabla 21. Parámetros texturales de los carbones activados elaborados.

Muestra	Área superficial S_{BET} (m ² /g)	Área microporosa t-plot (m ² /g)	Área mesoporosa (m ² /g)	Volumen de microporo (cm ³ /g)	Diámetro promedio de poro (nm)
CA-0,5	695	690	5	0,3598	2,1386
CA-0,75	801	765	36	0,4193	2,5938
CA-1,0	1310	1301	9	0,6803	2,2036
CA-1,5	1395	1355	41	0,8306	2,6346

Las figuras 33 a 36 muestran las isotermas de sorción de N₂ de todos los carbones activados, las cuales son del tipo IV según la clasificación IUPAC para el sistema sólido-gas [86], indicando que se trata de materiales micro y mesoporos. La mayor parte de las isotermas presentan un pequeño bucle de histéresis con la forma correspondiente al tipo H1, el cual es característico de poros estrechos o cilíndricos, lo que confirmaría la formación predominante de microporos en la estructura de los carbones activados, ocupando alrededor del 90 % del área superficial total. En el caso, del carbón CA-1,5, el bucle de histéresis corresponde al tipo H2 asociado con la formación de poros de tipo cuello de botella. Los valores presentados en la Tabla 21 son resultados obtenidos de emplear las ecuaciones 18 y 19.

En las figuras también se presenta la distribución de poros correspondiente a cada CA. El análisis se realizó empleando el método de Horvath-Kawazoe [119]. Los carbones activados presentan mayor cantidad de poros en el rango de 1,6 - 10 nm, con valores de diámetro promedio de poro (Tabla 21) entre 2,13- 2,63 nm, valores correspondientes a materiales altamente microporosos.

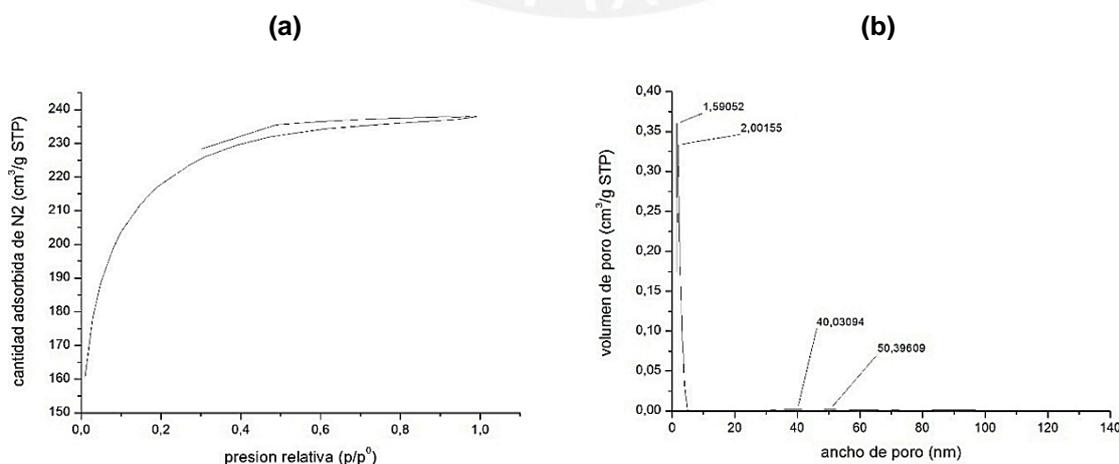


Figura 33. (a) Isotherma de adsorción de N₂ y (b) distribución de poros de la muestra CA-0,50 [98].

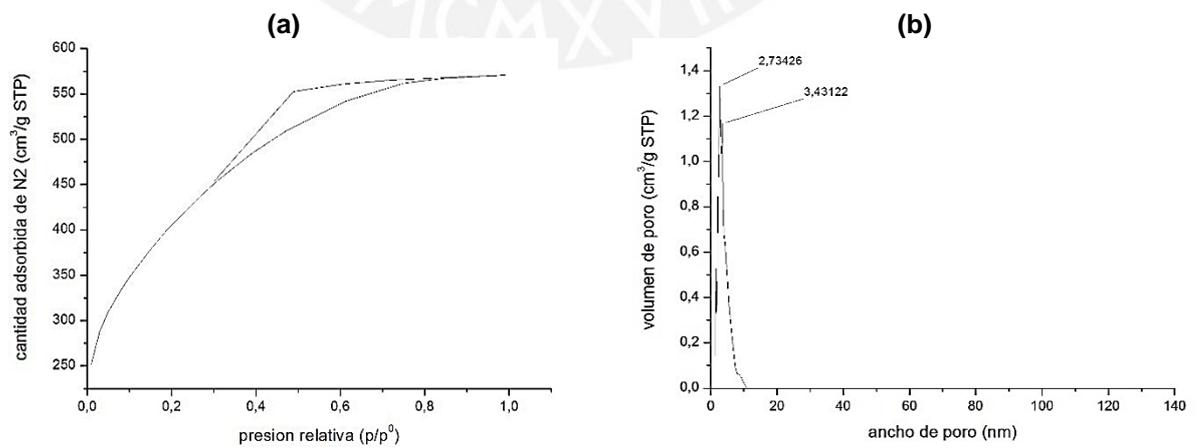
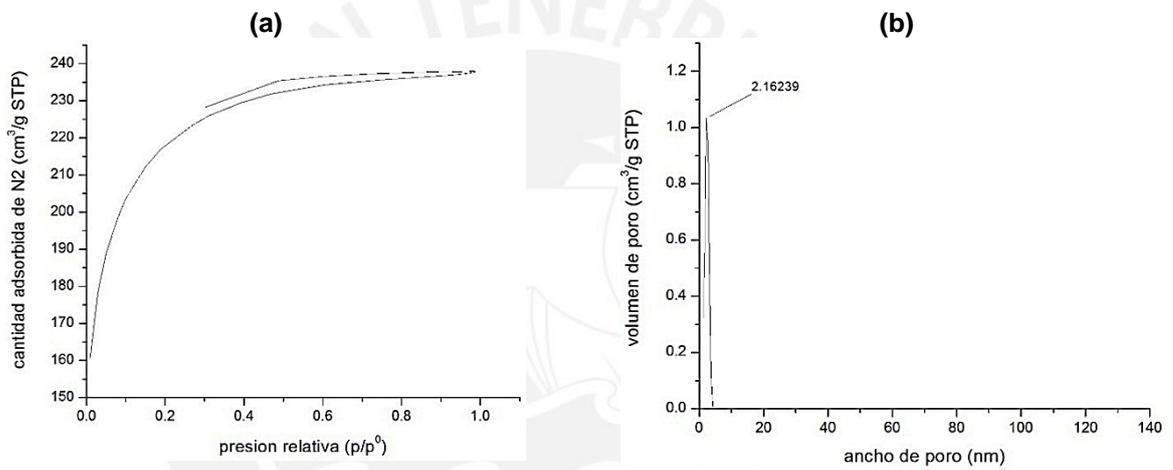
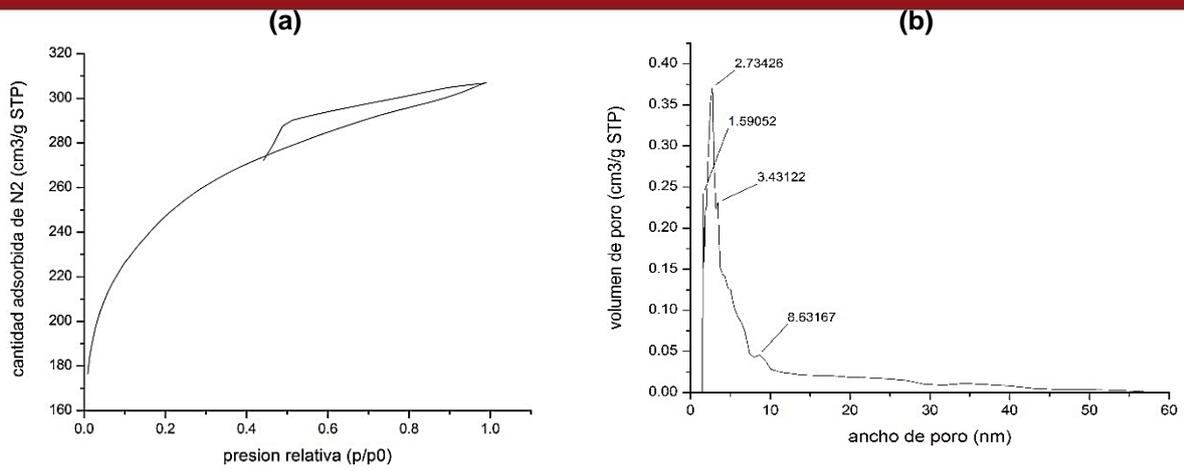
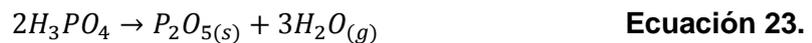


Figura 36. (a) Isotherma de adsorción de N₂ y (b) distribución de poros de la muestra CA-1,5 [98].

La comparación de las isotermas de adsorción de los carbones activados se presenta en la Figura 37. En la figura se distingue una diferencia entre las isotermas en función al grado de impregnación, esto puede deberse a que el aumento de agente activante (H_3PO_4) genera la producción de un mayor número de reacciones de oxidación entre el agente y el material precursor, ocasionando a la vez el aumento de la porosidad lo que favorece el aumento del área superficial.

En el proceso de activación, el H_3PO_4 se descompone a $T > 250^\circ C$ produciendo P_2O_5 mediante la reacción:



El agua producida de la reacción anterior favorece la formación de sustancias gaseosas [120]:



Cuando estas sustancias gaseosas son expulsadas al exterior del material, hace que se genere la porosidad del carbón activado.

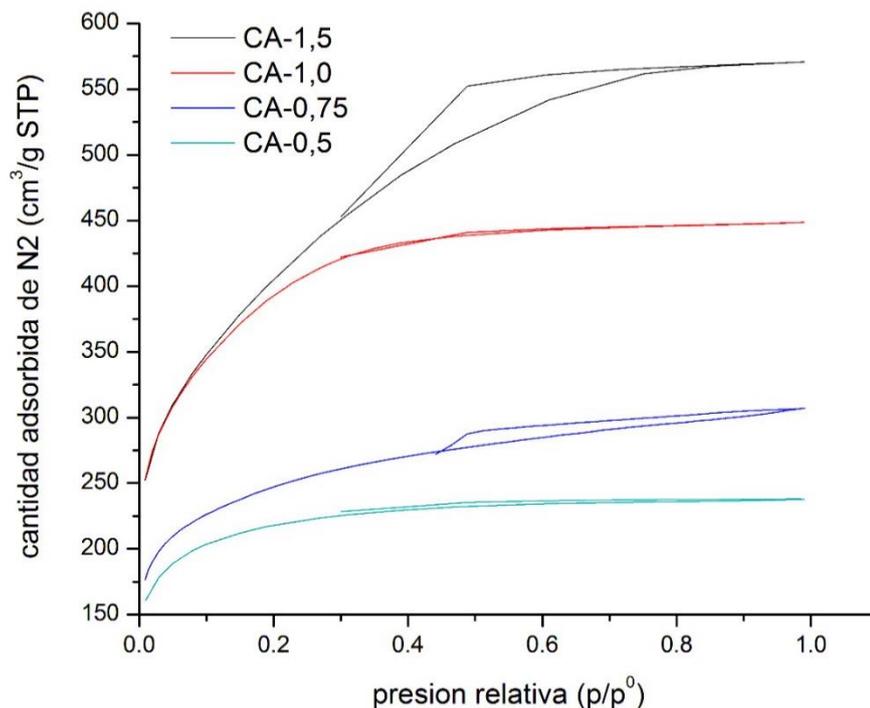


Figura 37. Isotermas de adsorción de N_2 de los diferentes carbones activados elaborados [98].

Los análisis texturales solo fueron realizados efectivamente para los carbones activados, pues el MOF-235 y sus respectivos materiales compuestos, requerían de un tratamiento previo de desgasificación por un periodo prolongado para materiales ultra-microporosos. Se intentó adaptar las condiciones de ensayo en este trabajo, sin embargo, los resultados hasta el momento no han sido favorables. La referencia del MOF descrita por Anbia, M. y col. [66] indica que el MOF-235 presenta un área superficial de $974 \text{ m}^2/\text{g}$, sin embargo, en la referencia de Haque, E. y col. [65], no precisan el valor de área superficial del MOF-235, solo se menciona que el área calculada es menor que el área de un carbón activado.

Desde el punto de vista experimental, la caracterización de materiales microporosos como el MOF-235 con N_2 resultó difícil, debido a que el llenado de los poros de diámetro en el rango de $0,5 - 1 \text{ nm}$ con el gas N_2 requiere de presiones relativas de 10^{-7} a 10^{-5} , a esta condición las velocidades de difusión y adsorción son muy lentas. Este fenómeno se relaciona con el hecho que el nitrógeno es diatómico y posee momento cuántico, conduciendo a interacciones específicas de fluidos alrededor de la pared del recipiente, dejando con un menor efecto a la adsorción del gas en los poros del material adsorbente de dimensiones moleculares [109].

La solución planteada sería realizar un tratamiento previo al MOF y a los materiales compuestos que contienen MOF, según lo propuesto por Mondloch y col. [121]. El procedimiento consiste en realizar un secado con CO_2 supercrítico para despejar todos los poros del material y así poder evaluar el área efectiva, hoy en día es el tratamiento más empleado para la caracterización textural de MOFs. Otra alternativa práctica sería cambiar el gas de trabajo por el gas Kriptón, sin embargo, todavía la etapa de desgasificación continúa siendo el limitante.

III.4.6. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)

La caracterización morfológica de los materiales adsorbentes se realizó empleando la microscopía SEM, dicha técnica acoplada al EDX permitió conocer la composición elemental de los materiales. Ambas técnicas brindaron información relevante para el control de calidad de los adsorbentes preparados por lote, así como para observar en los composites la dispersión del MOF sobre la superficie del carbón activado.

1) Carbones Activados

Las figuras 38 a 41 muestran las micrografías SEM de los carbones activados con distintos grados de impregnación, se consideró colocar dos micrografías de diferentes aumentos para cada carbón activado.

Las micrografías de los CA indican que la activación con ácido fosfórico favoreció la porosidad de los carbones. Los carbones presentan alta microporosidad (poros más pequeños que se observan en las imágenes) y en menor volumen se observan los mesoporos (poros alargados de mayor tamaño). Cabe indicar que la composición del material precursor, la semilla de aguaje, consta de la cáscara y la pulpa, en las micrografías de todos los carbones se puede distinguir esta composición, puesto que se presentan zonas porosas con poros de diámetro menor a $50\ \mu\text{m}$, relacionando esta porosidad como la desarrollada en la parte de la pulpa de la semilla, también se presenta una zona menos porosa que se atribuye a la zona de la cáscara remanente, que quedo luego de la preparación de carbones. Como se mencionó anteriormente, la porosidad de los carbones es desarrollada por el agente de activación (ácido fosfórico), por lo que se puede decir que la zona de pulpa de la semilla ha favorecido la difusión del agente activante incrementando la porosidad del material, corroborando lo mencionado en la sección anterior (sección III.4.5.), mientras mayor sea el grado de impregnación, mayor va a ser el área microporosa, tal y como se puede observar en las micrografías. Adicionalmente, las imágenes SEM muestran un daño leve a la superficie y una superficie irregular por zonas, esto puede deberse a la liberación de compuestos volátiles durante el proceso de carbonización [115].

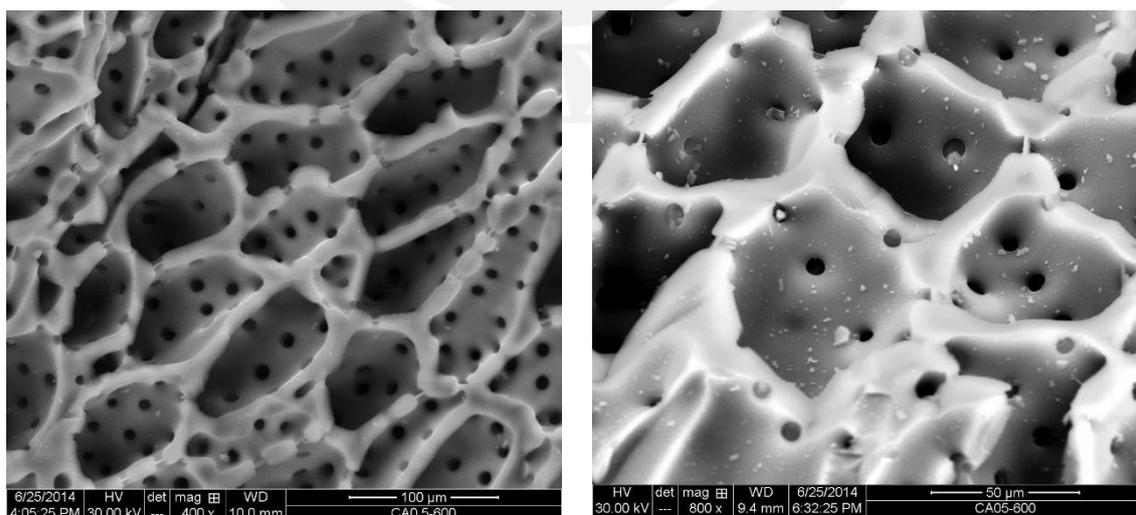


Figura 38. Micrografía SEM del carbón activado CA-0,5 con 400X y 800X de aumento [98].

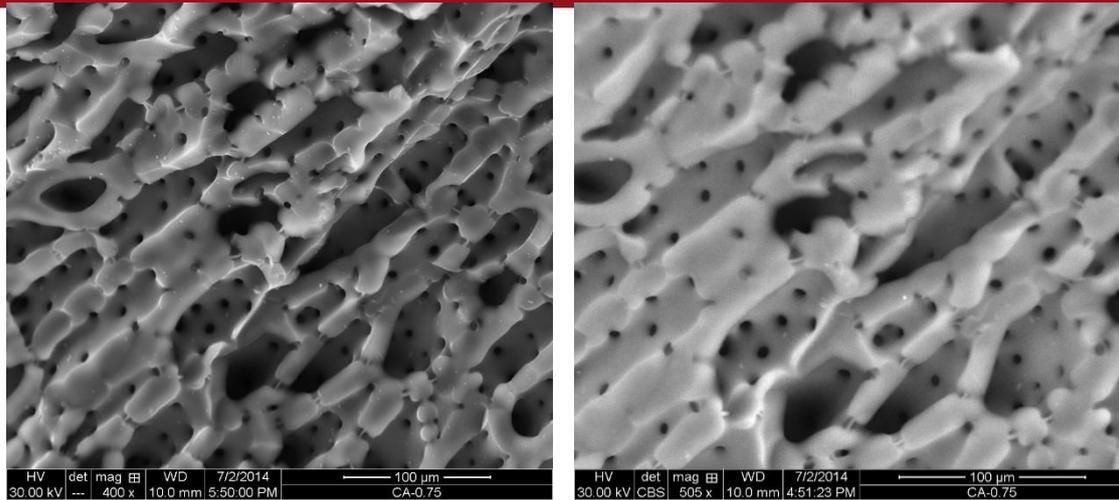


Figura 39. Micrografía SEM del carbón activado CA-0,75 con 400X y 505X de aumento [98].

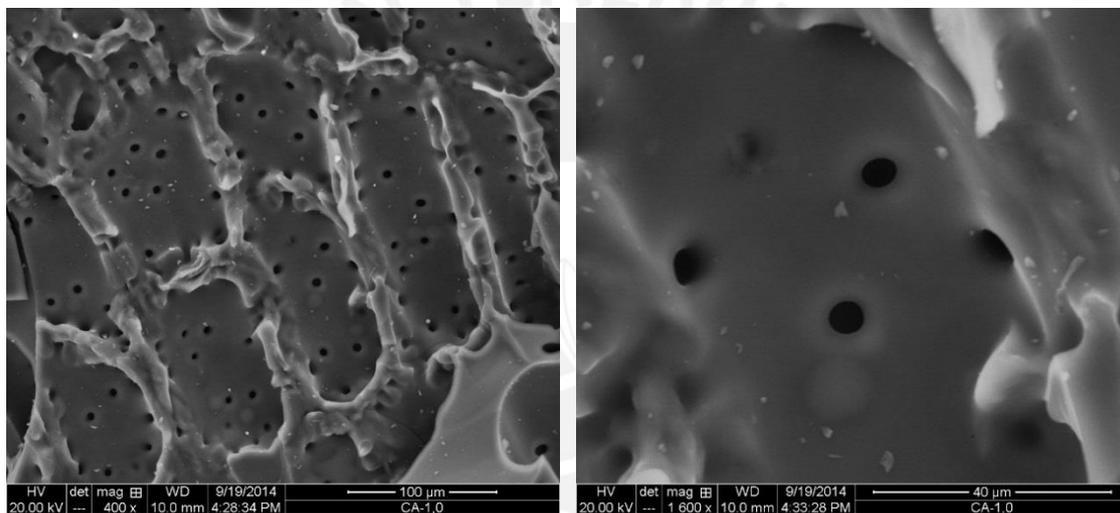


Figura 40. Micrografía SEM del carbón activado CA-1,0 con 400X y 1600X de aumento [98].

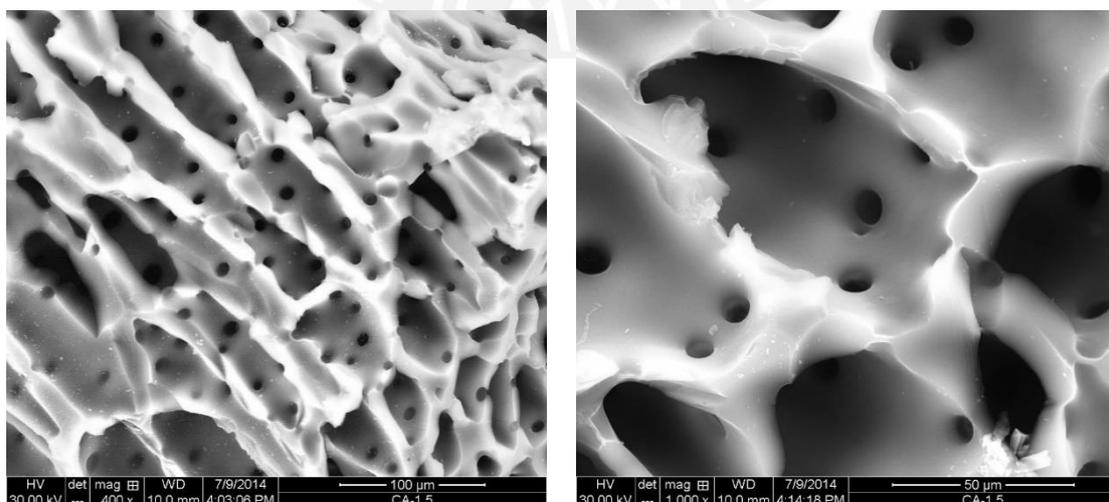


Figura 41. Micrografía SEM del carbón activado CA-1,5 con 400X y 1000X de aumento [98].

La composición química de los carbones estudiados se describe en la Tabla 22, el porcentaje de carbono en todas las muestras es similar, cabe recalcar que este análisis se ha realizado por área en un sector representativo de la muestra. En cuanto al porcentaje de oxígeno este disminuye con el aumento del grado de impregnación, información correspondiente con la tendencia obtenida de los grupos ácidos oxigenados presentes en la superficie de los carbones (sección III.4.2.). Además el grado de impregnación es correspondiente con el contenido de fósforo de los carbones, como se presenta en la Tabla 22 a mayor grado de impregnación, mayor es el contenido de fósforo. El análisis químico por EDX indica la efectiva impregnación con ácido fosfórico de los carbones activados.

Tabla 22. Composición elemental de los carbones activados determinada por EDX.

Muestra	%C	%O	%P	Otros elementos
CA-0,5	79,40	16,36	4,13	0,11
CA-0,75	77,18	17,11	4,35	1,36
CA-1,0	80,48	13,54	5,98	-
CA-1,5	78,13	13,34	7,60	0,93

Los datos de composición de la tabla anterior se muestran en la Figura 42, donde se correlaciona la información de la composición elemental con los grados de impregnación de los carbones. En términos generales, se tiene un 80 % de carbono y alrededor de 15% de oxígeno. En todos los casos la proporción de carbono y oxígeno varía alrededor de 5:1, respectivamente.

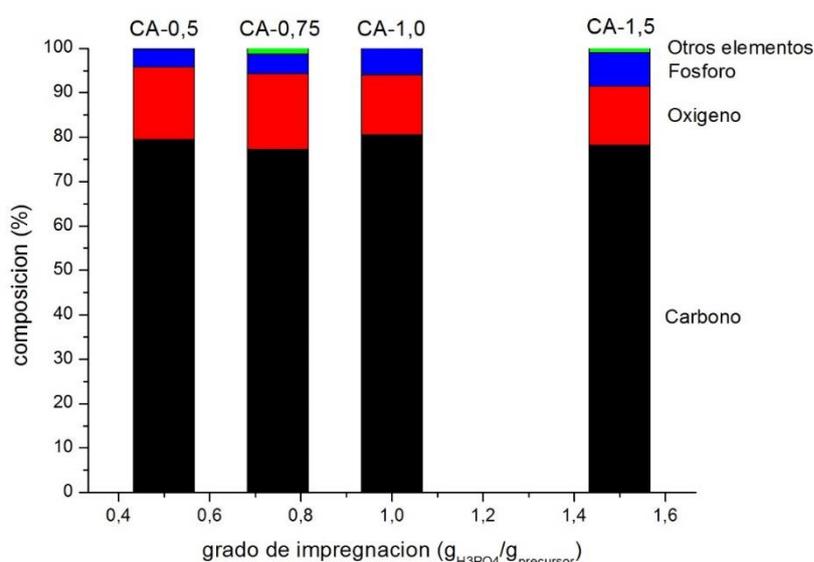


Figura 42. Composición elemental de carbones activados con diferente grado de impregnación [98].

2) Armazones metal orgánicos (MOF-235)

Se obtuvieron las micrografías SEM del MOF-235, para corroborar que el MOF elaborado presentaba la misma morfología que el MOF -235 reportado por Haque, E. [65], tal y como se observa en la Figura 43, los cristales de MOF sintetizado presentan en su mayoría una estructura hexagonal y los lados del rombo que la forman miden aproximadamente 4,5 μm .

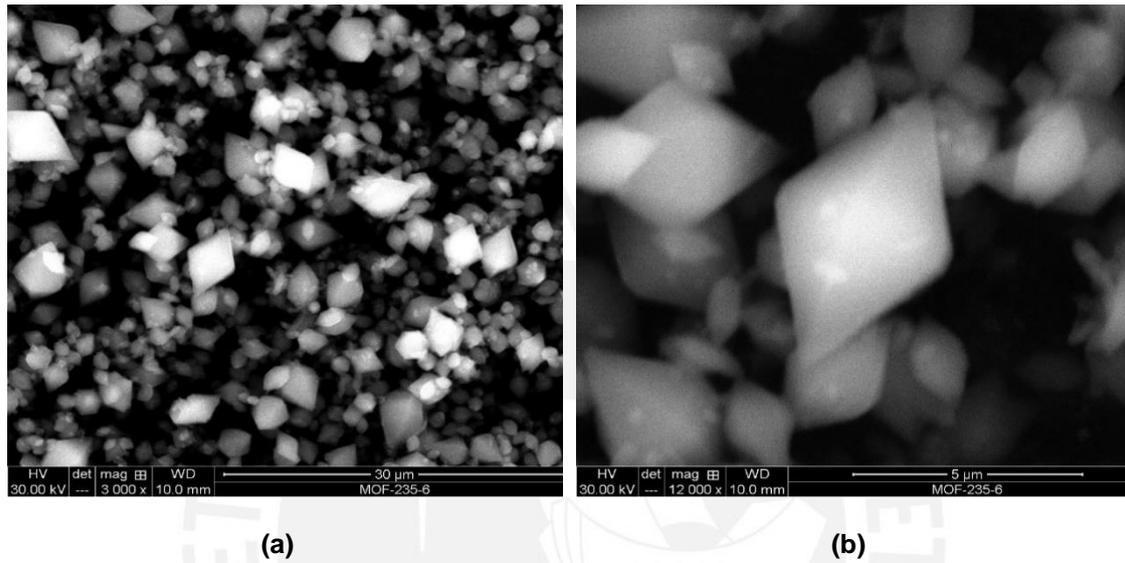


Figura 43. Micrografías SEM del armazón metal orgánico MOF-235 a los aumentos: (a) 3000X y (b) 12000X [98].

La Tabla 23 presenta los valores obtenidos de composición elemental del MOF-235 por EDX, en la tabla se presentan el metal que forma parte de la estructura del MOF (Fe), además se identifican los componentes del ligando orgánico empleado (C y O), el cloro presente es el anión secundario que formaba parte del reactivo de partida del metal estructural, el Cl, en este caso, permite estabilizar el MOF. A los valores obtenidos por EDX se les llama valores experimentales, los mismos que se compararon con valores calculados a partir de la fórmula química de MOF-235: $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4)_3(\text{DMF})_3][\text{FeCl}_4] \cdot (\text{H}_2\text{O})$, fórmula reportada por Sudik, A.C. y col. [67].

Tabla 23. Composición elemental de MOF-235 determinada por EDX.

Elemento	Experimental		Calculado	
	% masa	Relación atómica	% masa*	Relación atómica*
C	55%	31	62%	33
O	32%	14	43%	17
Cl	5%	1	22%	4
Fe	8%	1	35%	4

(*) Los valores calculados: % masa y relación atómica se calcularon a partir de la fórmula de MOF-235, $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4)_3(\text{DMF})_3][\text{FeCl}_4] \cdot (\text{H}_2\text{O})$.

Los valores experimentales y calculados no tuvieron una correspondencia exacta, tanto en el % masa como en la relación atómica. Dado que el análisis por EDX no se trata de un análisis cuantitativo, se debe recalcar que el análisis se realiza en un área representativa del material, además la preparación de la muestra para la medida considera la colocación de la muestra sobre una oblea adhesiva de carbono, alterando el porcentaje de carbono detectado. En la Tabla 23 también se destaca la relación entre Fe y Cl que es la misma de 1:1 tanto en los valores experimentados como en los calculados.

Estabilidad de MOF-235

El MOF-235 fue sintetizado para realizar el proceso de adsorción en medios acuosos, por ello, se precisó estudiar la estabilidad del MOF en el agua. Para ello, se puso en contacto 15 mg de MOF-235 con 10 mL de agua destilada por 30 min. Finalizado este tiempo, la muestra fue secada y preparada para su lectura en el SEM. La Figura 44 presenta las micrografías del MOF-235 luego del contacto con agua a los aumentos de 6000x y 12000x. La morfología del MOF-235 se ha mantenido, como se ven en las imágenes los cristales han mantenido la estructura hexagonal.

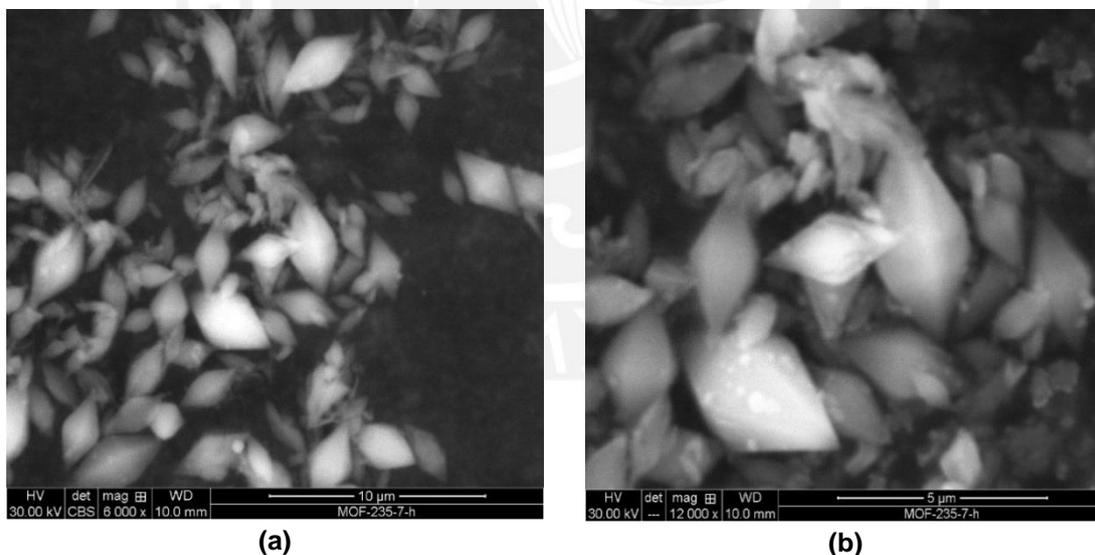


Figura 44. Micrografías SEM de MOF-235 luego del contacto con agua. Aumentos: (a) 6000X y (b) 12000X [98].

La composición elemental del MOF-235 luego del contacto con agua se presenta en la Tabla 24, donde la composición elemental ha cambiado con respecto a la del MOF sin tratamiento con agua. Se presenta una fuerte desviación en la composición luego del contacto con agua. Hay una pérdida de Fe, O, Cl, en relación a lo reportado en la Tabla 23.

El cloro es el elemento que ha disminuido notablemente, de 5% a 0,42%. Esto se debería a que el cloro es considerado un buen grupo saliente, que en contacto con agua es atraído electrostáticamente por el H^+ en la solución formando HCl, de esta forma los Cl^- quedan desplazados de la estructura del MOF. A pesar de la variación en la composición elemental, la estructura hexagonal de los cristales de MOF-235 prevalece.

Tabla 24. Composición elemental de MOF-235 luego del contacto con agua, determinado por EDX.

Elemento	Experimental	
	% masa	Relación atómica
C	67,36%	498
O	28,34%	157
Cl	0,42%	1
Fe	3,88%	6

3) Materiales compuestos de MOF-235 y carbón activado (CA-MOF-235)

El análisis morfológico permitió distinguir la efectividad de los métodos de incorporación de MOF considerados, además de analizar el efecto de la relación CA:MOF con la dispersión del MOF en la superficie del CA. Adicionalmente, al igual que en las pruebas con MOF, también se comprobó la estabilidad de los CA-MOF-235 al contacto con agua.

a) Incorporación de MOF al CA mediante rotaevaporación

Las micrografías SEM del método 1 de preparación se muestran en la Figura 45, este ensayo solo fue realizado con el carbón de CA-0,75 en forma comparativa con el método 2, por considerar un carbón de grado de impregnación intermedio. En cuanto al MOF, se puede notar que este ha mantenido su estructura pese al proceso de incorporación al CA.

Las micrografías SEM de la Figura 45 a y b, son imágenes con un mismo aumento del mismo lote de CA-0,75-MOF-235-5 tomadas en distintas zonas del material, como se observa, no se presenta una homogeneidad en la incorporación del MOF, en la figura (a) se observa una aglomeración del MOF en algunas zonas del carbón, mientras que en la figura (b) se tiene una mayor dispersión del MOF sin presentar grandes aglomeraciones, esta diferencia entre ambas imágenes indica que el método 1 de incorporación no favorece una deposición homogénea del MOF en la superficie del material. En la figura (c), se observa un comportamiento similar pese a que se trata de

otro lote de preparación (CA-0,75-MOF-235-4) y con un mayor acercamiento de la imagen se puede notar como la aglomeración de MOF ha cubierto una parte apreciable de los canales porosos del CA, lo cual no es nada favorable para el proceso de adsorción.

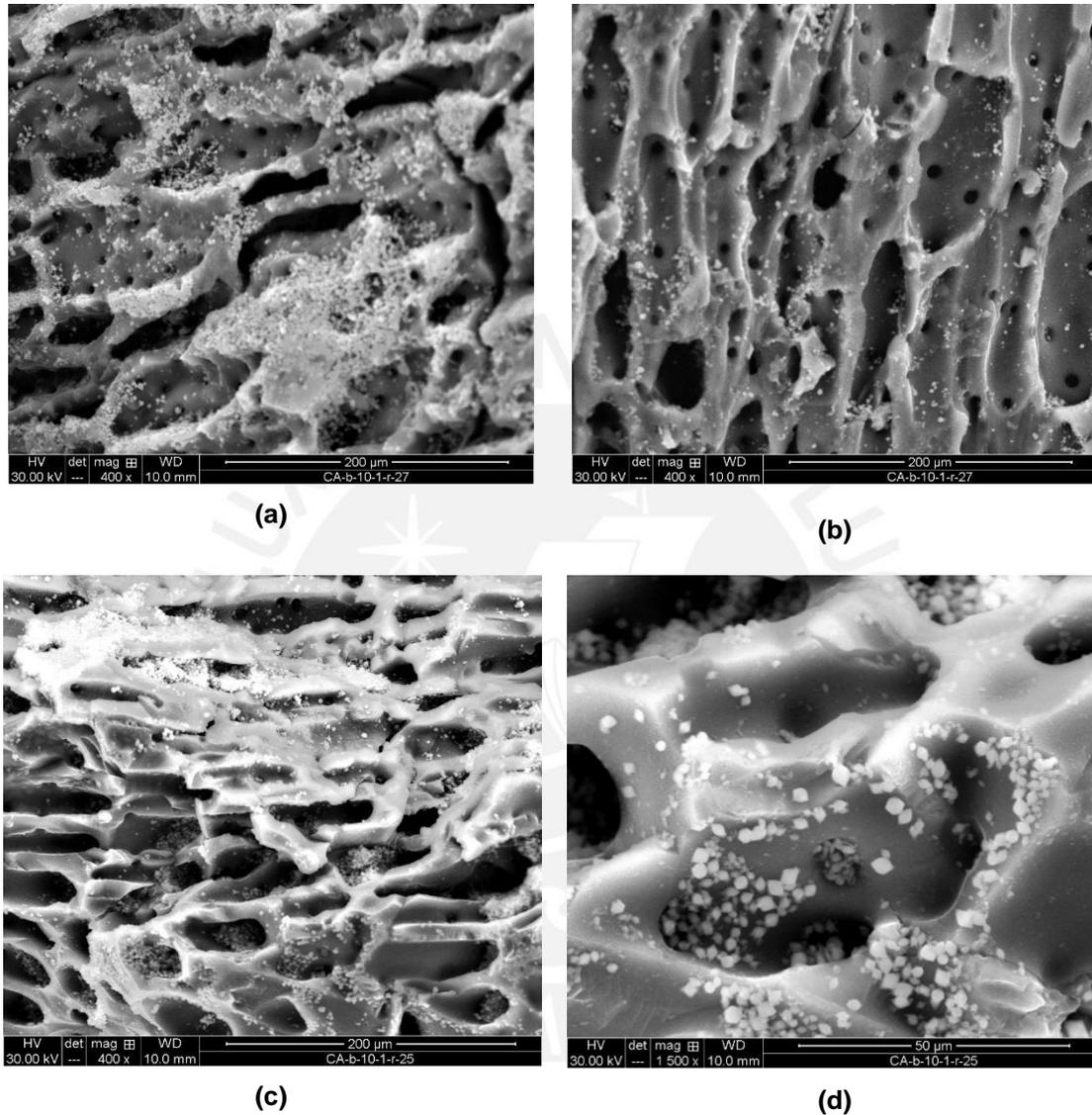


Figura 45. Micrografías SEM de los composites elaborados por el método de rotaevaporación: CA-0.75-MOF-235-5. (a) 400X (b) 400X, CA-0,75-MOF-235-4. (c) 400X (d) 1500X [98].

Estabilidad del CA-MOF-235

Si bien las imágenes anteriores presentaron una incorporación del MOF con aglomeraciones en varias zonas del carbón, se quería asegurar si la incorporación del MOF era estable frente a un medio acuoso. Por tanto se puso en contacto el material con agua, y la muestra seca luego del proceso se evaluó por SEM, las imágenes obtenidas son mostradas en la Figura 46, se puede observar la presencia de MOF en la superficie del carbón pero no en la forma de aglomeraciones como se presentó en la

imagen anterior, esto quiere decir, que al contacto con agua, parte del material ha sido removido. Este tipo de incorporación en donde se propicia un medio para la interacción entre dos materiales requiere de condiciones más severas como altas temperaturas o presiones considerables para favorecer la interacción. Bajo las condiciones en las que ha sido preparado el composite la fijación de los MOF en la superficie del CA no ha sido favorable.

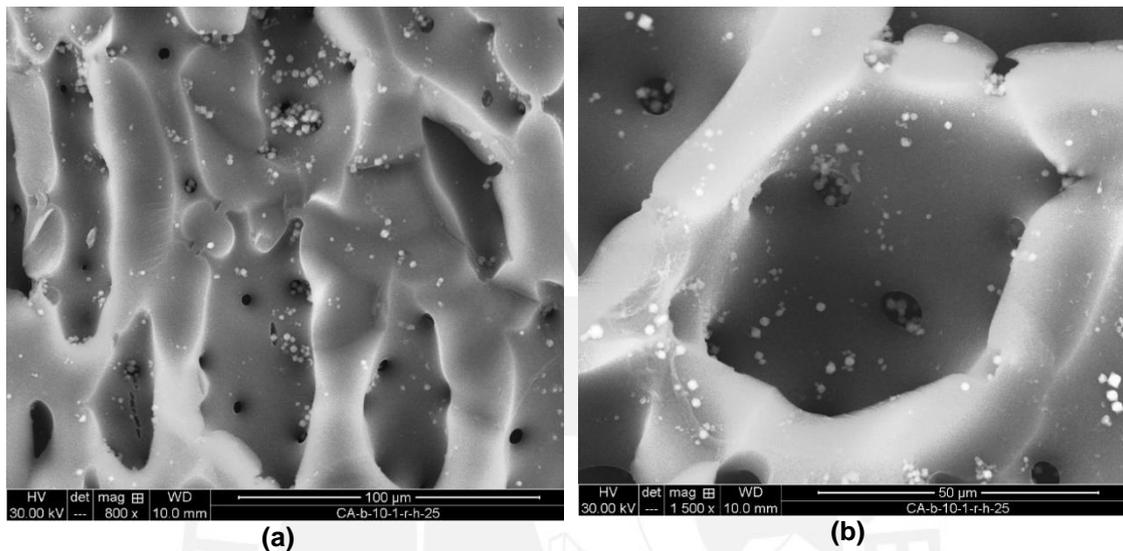


Figura 46. Micrografías SEM de composites elaborados por el método de rotaevaporación luego de contacto con agua: CA-0,75-MOF-235-4 a 800X y CA-MOF-235-5 a 1500X [98].

b) Crecimiento directo de MOF sobre el CA

Se evaluó la morfología de los materiales compuestos obtenidos por este método 2 con los carbones a distinto grado de impregnación, adicionalmente se varió la relación CA:MOF para determinar la relación óptima para preparar los materiales compuestos más óptimos para el proceso de adsorción.

Para el desarrollo de la metodología se consideró emplear inicialmente el carbón CA-0,75, por ser un carbón con un grado de impregnación intermedia, se consideró evaluar la incorporación del MOF a este carbón a través de imágenes SEM, puesto que se trataba de evitar formación de aglomeraciones debido a la saturación de MOF, este hecho se asoció con la relación CA:MOF empleada para la síntesis del material compuesto, por ello se identificó la relación óptima para preparar los composites, descartando que se trate por características superficiales del carbón activado, hecho que se comprobó realizando pruebas preliminares con los carbones.

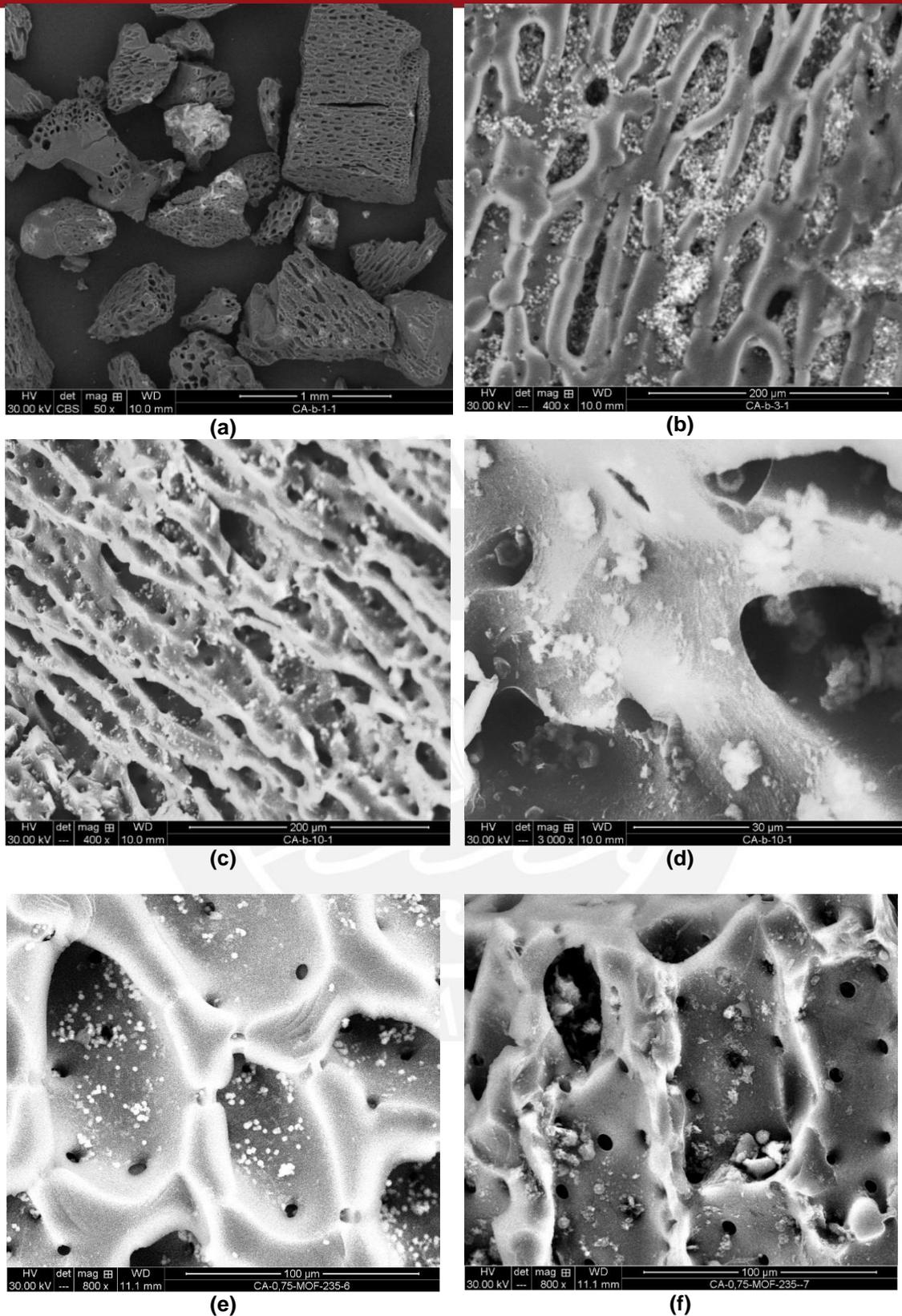


Figura 47. Micrografías SEM de composites con distinta relación CA: MOF: (a)CA-0,75-MOF-235-2 (1:1) a 50X, (b) CA-0,75-MOF-235-1 (3:1) a 400X; CA-0,75-MOF-235-3 (10:1) (c) a 400X y (d) 3000X, (e) CA-0,75-MOF-235-6 (10:1) a 800X y (f) CA-0,75-MOF-235-7 (6:1) a 800X [98].

La Figura 47 presenta las micrografías SEM de los composites CA-0,75-MOF con variación de la relación CA:MOF : 1:1, 3:1, 6:1 y 10:1. Se puede observar en las imágenes que conforme se aumenta la cantidad de CA en la relación, disminuyen las aglomeraciones y se presencia una mayor dispersión del MOF en la superficie del carbón activado. Los composites con mayores aglomeraciones de MOF se presentan para las relaciones de 1:1 y 3:1, donde no se observa una dispersión del MOF en la superficie e incluso se distingue la obstrucción de los poros (Figura 47.a y 47.b, respectivamente). La relación 6:1 (Figura 47.f) mejora bastante la dispersión de MOF en la superficie, sin embargo, todavía se distinguen leves aglomeraciones en las paredes alrededor de los poros. En cuanto a las imágenes obtenidas para la relación 10:1 (Figura 47.c y 47.d), estas presentaron la mejor dispersión de MOF en la superficie de CA, corroborando que los sitios de nucleación de MOF aumentan en los materiales compuestos con mayor contenido de carbón activado. Un comportamiento similar se ha observado con los materiales compuestos que emplearon como MOF al ZIF-8 y por soporte a los nanotubos de carbono (NTC), identificando que a mayor contenido de NTC se tenían mayores sitios para la nucleación del ZIF-8 [122]. Los composites preparados a la relación de 10:1 se realizaron por duplicado para corroborar las características destacadas de este material, donde efectivamente en la repetición (Figura 47.e) se obtuvo la misma morfología. Finalmente, la relación considerada para la preparación de los materiales compuestos CA-MOF fue de 10:1, por presentar una mayor homogeneidad en el material compuesto sin obstrucción de poros.

Una vez establecida la metodología de preparación de los materiales compuesto (CA-MOF-235), se procedió a elaborar los composites empleando carbones con distinto grado de impregnación (Figuras 48 a 51).

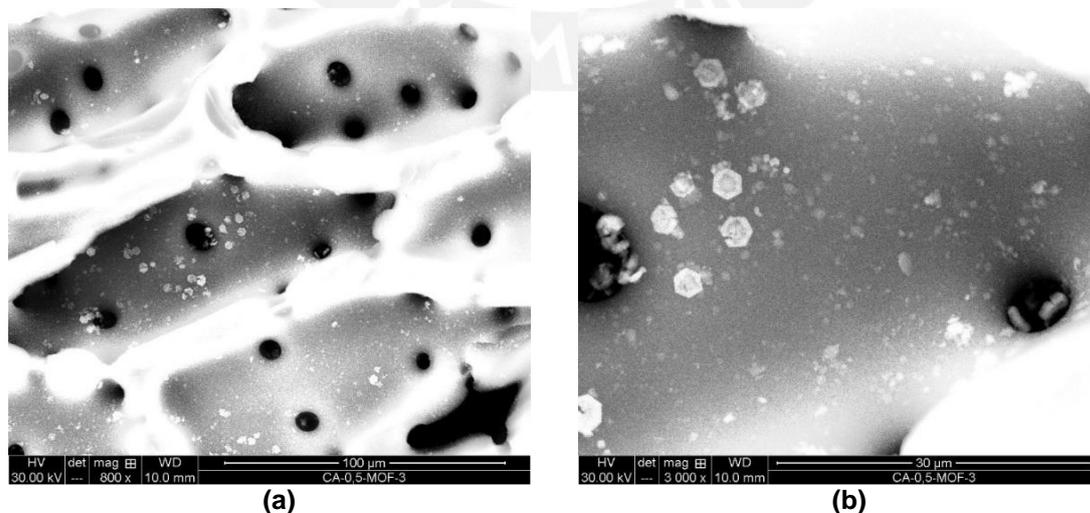


Figura 48. Micrografías SEM de los composites CA-0,5-MOF-235 con aumentos: (a) 800X y (b) 3000X [98].

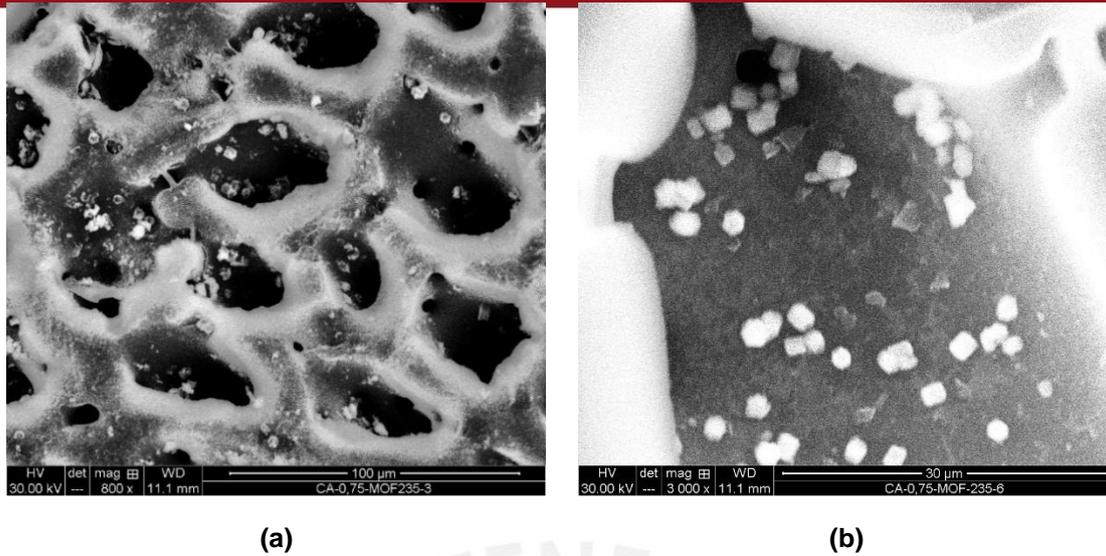


Figura 49. Micrografías SEM de los composites CA-0,75-MOF-235 con aumentos: (a) 800X y (b) 3000X [98].

Los materiales compuestos de CA-0,5-MOF-235 y CA-0,75-MOF-235 presentan mayor incorporación de MOF a la superficie de carbón. En ambos composites se observa una buena distribución de los MOF sin formación de aglomeraciones, en cuanto al MOF este mantiene su estructura. Los carbones por su parte, presentan los canales mesoporos y microporos libres para el proceso de adsorción.

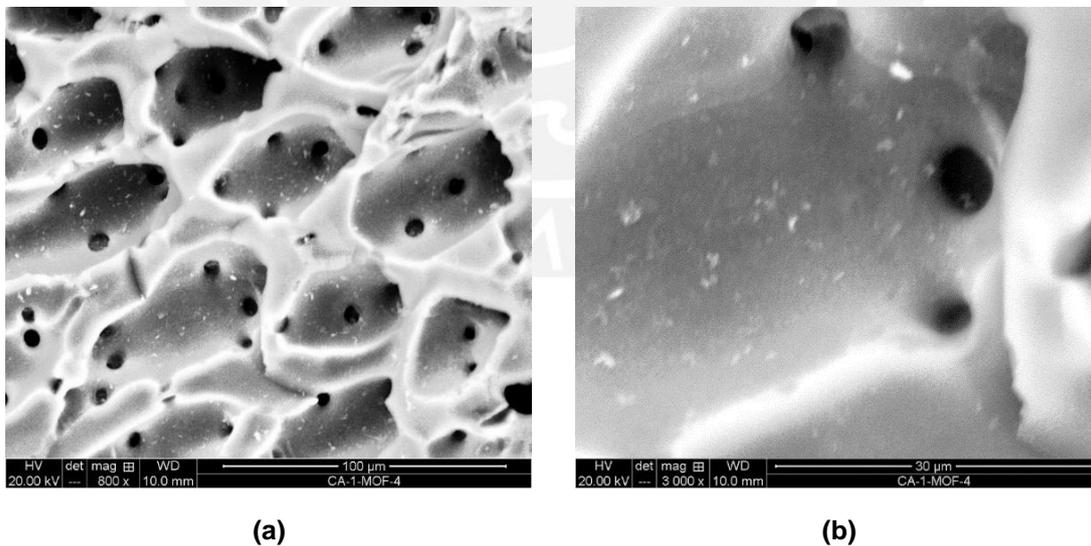


Figura 50. Micrografías SEM de los composites CA-1,0-MOF-235 con aumentos: (a) 800X y (b) 3000X [98].

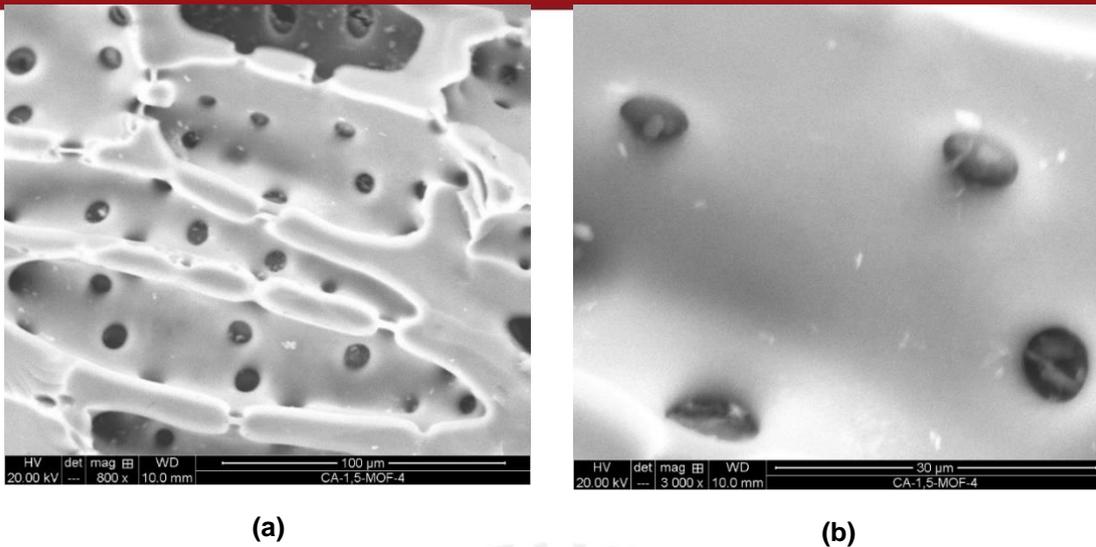


Figura 51. Micrografías SEM de los composites CA-1,5-MOF-235 con aumentos: (a) 800x y (b) 3000X [98].

Los materiales compuestos CA-1,0-MOF-235 y CA-1,5-MOF-235 presentan menor carga de MOF en la superficie del carbón. En ambos materiales no se presentan aglomeraciones que obstruyeran los poros ni variaciones morfológicas. Los MOF se presentan dispersos en todo el área manteniendo la estructura.

Estabilidad del CA-MOF-235

Se realizó la prueba de estabilidad del composite CA-0,75-MOF-235, material que fue puesto en contacto con agua, para luego ser secado y analizado por SEM. El resultado se presenta en la Figura 52.

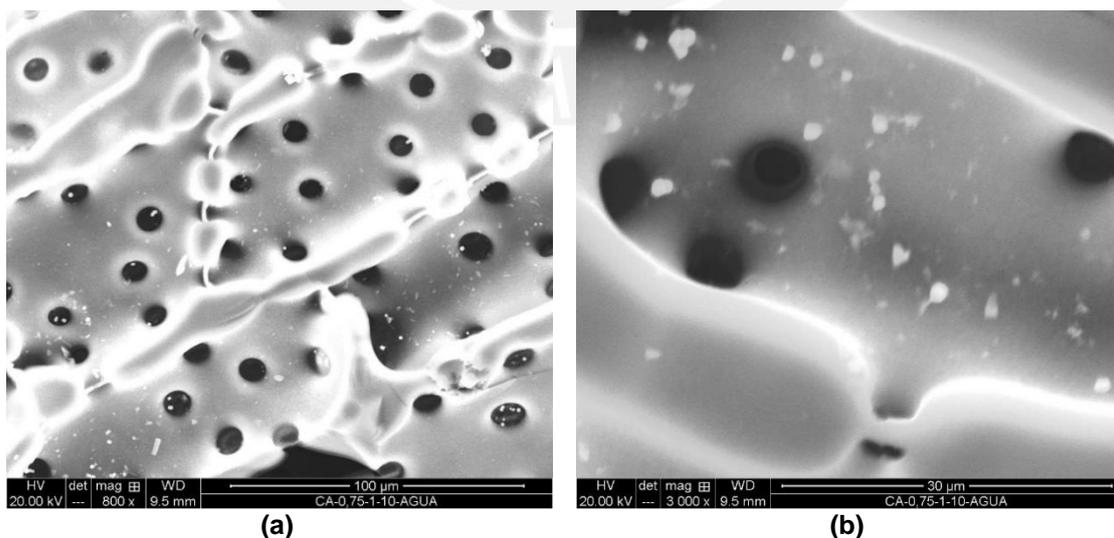


Figura 52. Micrografías SEM del composite CA-0,75-MOF-235 elaborado por el método de crecimiento directo luego del contacto con agua, con aumentos de: (a) 800X y (b) 3000X [98].

La Figura 52 presenta el composite de CA-0,75-MOF-235 luego del contacto con agua, como se puede observar la cantidad de MOF se mantiene adherido a la superficie del CA, y se aprecia que la estructura del MOF cambia luego del contacto con agua, a diferencia de los resultados de estabilidad obtenidos para el composite elaborado por el método 1. Esta prueba de estabilidad identifica al método 2 como el más adecuado para la incorporación de MOF a la superficie de carbón activado, además, permite asegurar que la morfología del material compuesto no cambiará luego de realizar el proceso de adsorción en medio acuoso.

III.4.7. Análisis por Difracción de Rayos X

Se determinó la cristalinidad de los carbones activados con distinto grado de impregnación, del armazón metal orgánico (MOF-235) y de los materiales compuestos elaborados a partir de los materiales antes mencionados.

1) Carbón Activado

La Figura 53 muestra los difractogramas obtenidos para los carbones activados con distinto grado de impregnación. Todos los difractogramas corresponden a una estructura amorfa, concordante con la estructura esperada en un carbón activado. En la figura se observan dos picos anchos característicos, los cuales fueron identificados usando la base de datos JCPDS del International Centre for Diffraction Data (ICDD-2007). El pico de menor intensidad ubicado alrededor de los 44° se asigna al plano gráfico d_{100} y el pico de mayor de intensidad ubicado alrededor de los 24° se le asigna al plano gráfico d_{002} , este último se distingue como un pico ancho característico de los carbones activados amorfos, ambos picos son similares a los picos de la estructura cristalina del grafito [123].

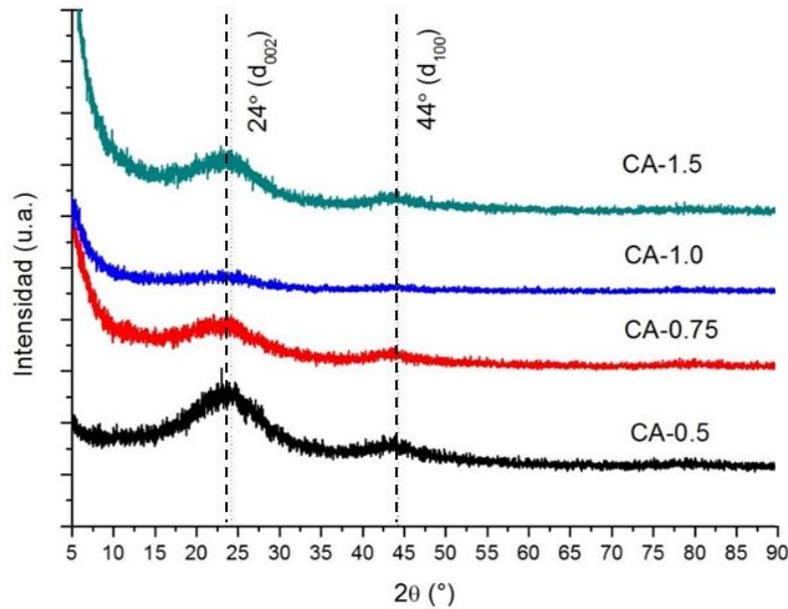


Figura 53. Difractograma de los carbones activados con distinto grado de impregnación [98].

2) Armazón metal orgánico (MOF-235)

La cantidad de muestra requerida para el ensayo era superior al obtenido con la síntesis de un solo lote de MOF, por ello, para esta prueba se consideró preparar varios lotes de MOF hasta aproximadamente tener 1g de muestra, en cada caso se verificó la formación del MOF-235. Dicha muestra fue pulverizada y mezclada con ayuda de un mortero de ágata, para tener una muestra uniforme de MOF-235, el difractograma resultante se presenta en la Figura 54.

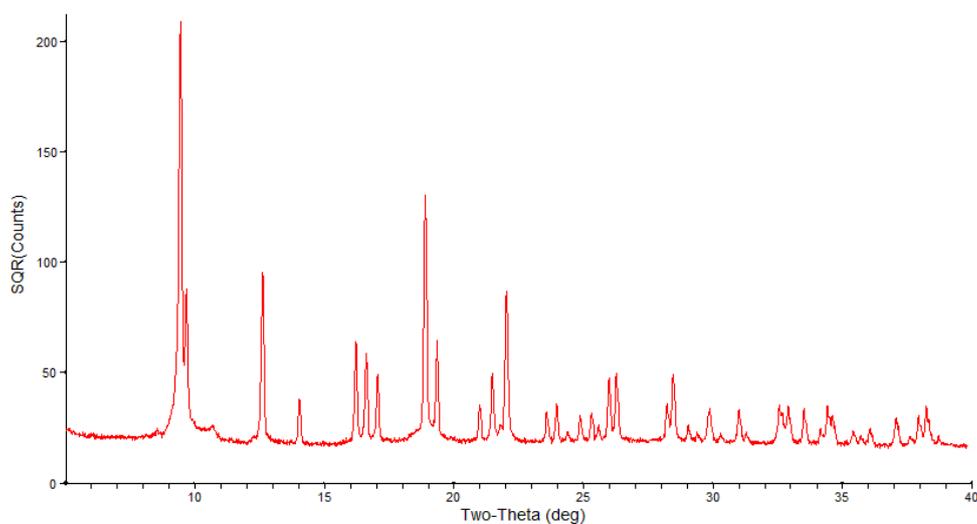


Figura 54. Difractograma del armazón metal orgánico MOF-235 [98].

El difractograma del MOF-235 elaborado fue comparado con el difractograma reportado por Sudik, A.C. y Yaghi, O. y col. [67] , para así determinar si se trataba de la misma estructura cristalina del MOF reportado. Esta comparación se muestra en la Figura 55 entre ambos difractogramas.

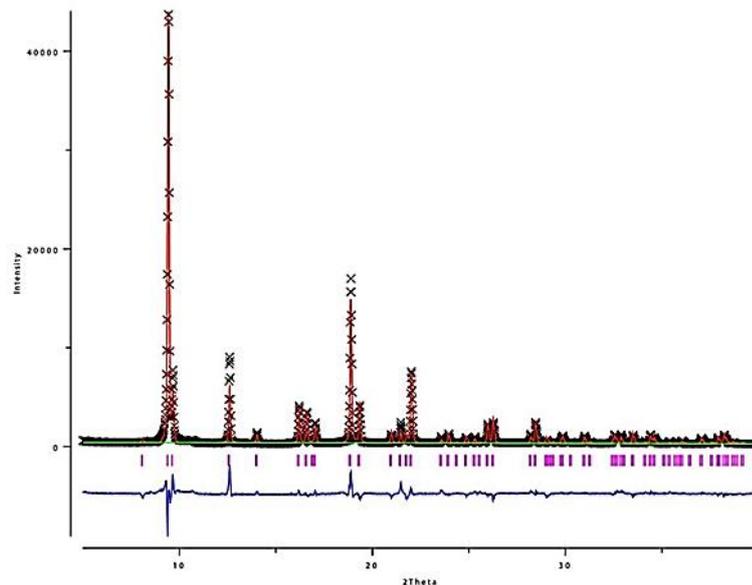


Figura 55. Comparación de difractogramas de MOF-235 elaborado con el reportado [98].

De la Figura 55, la línea negra corresponde a los valores de MOF-235 elaborado, la línea roja es el espectro reportado de MOF-235. La línea azul representa la diferencia entre el difractograma elaborado y el reportado, se puede observar que las diferencias más apreciables se observan en los picos de mayor intensidad. Se puede decir entonces que, el MOF-235 elaborado corresponde con el reportado, debido a la concordancia de señales en el ángulo de difracción (2θ) respectivo.

Se pudo identificar la celda unitaria del MOF-235, para lo cual, se eligieron picos representativos (línea morada). Esta información fue procesada con el software Jade 9.5 en la Universidad de Northwestern de Illinois, EE.UU. Obteniendo un grupo espacial $P6_3mc$ correspondiente con una celda unitaria de estructura hexagonal. Los parámetros espaciales considerados se presentan en la Tabla 25 , donde se puede observar la exactitud entre los valores del MOF elaborado con los reportados, ambos concuerdan en que se trata de una celda unitaria de estructura hexagonal.

Tabla 25. Parámetros espaciales y grupo espacial del MOF-235 elaborado y del reportado.

Parámetro	MOF-235 reportado [67]	MOF-235 elaborado
A	12,531	12,6644
C	18,476	18,3985
Grupo espacial	$P6_2c$	$P6_3mc$

La información de la tabla anterior con el mismo software Jade 9.5, permitió simular la celda unitaria del MOF-235 (Figura 56), como se observa la celda esta constituida por: (i) los centros metálicos con 3 átomos de Fe enlazados al oxígeno (Fe_3O), todos los átomos de Fe presentan 4 posiciones de coordinación: el átomo central de O, con los dos átomos de O provenientes de 2 moléculas del ácido tereftálico (iones tereftalato) y con el grupo carbonilo de la DMF (solvente de síntesis), que como se ve en la estructura forma parte de ella; (ii) por tres moléculas de ácido tereftálico enlazado ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$); (iii) tres moléculas de DMF coordinados y (iv) los contra aniones FeCl_4^- .

La estructura de la celda unitaria de MOF-235 obtenida a partir de la información de los difractogramas de rayos X, concuerda con la información presentada anteriormente. En las micrografías, los cristales de MOF-235 presentan también una estructura hexagonal. Los resultados de FTIR y TGA son similares también con las señales reportadas indicando que el MOF elaborado para la presente tesis corresponde al MOF-235, con la fórmula $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4)_3(\text{DMF})_3][\text{FeCl}_4] \cdot (\text{H}_2\text{O})$.

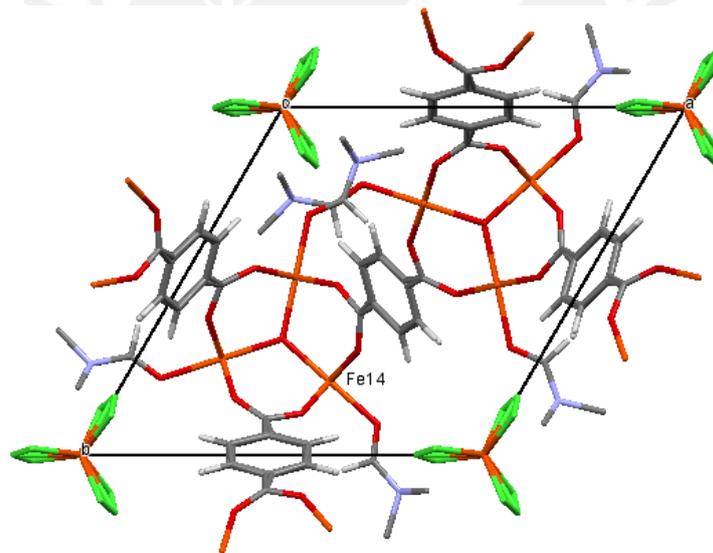


Figura 56. Celda unitaria simulada de MOF-235. Los colores representan: anaranjado (Fe), verde (Cl), rojo (O), negro (C), azul (N) y blanco (H) [98].

3) Materiales compuestos de MOF-235 y carbón activado (CA-MOF-235)

El análisis de los materiales compuestos por difracción de rayos X se realizó a los composites sintetizados por el método 2 (crecimiento directo de MOF sobre el CA) con la relación de CA: MOF de 10:1.

La evaluación de los materiales compuestos elaborados a partir de carbones activados con distinto grado de impregnación mediante el método 2, se muestra en la Figura 57,

donde se evaluó el ángulo de difracción en el rango de 5 a 80 °. Se analizó un lote de cada uno de los materiales compuestos elaborados.

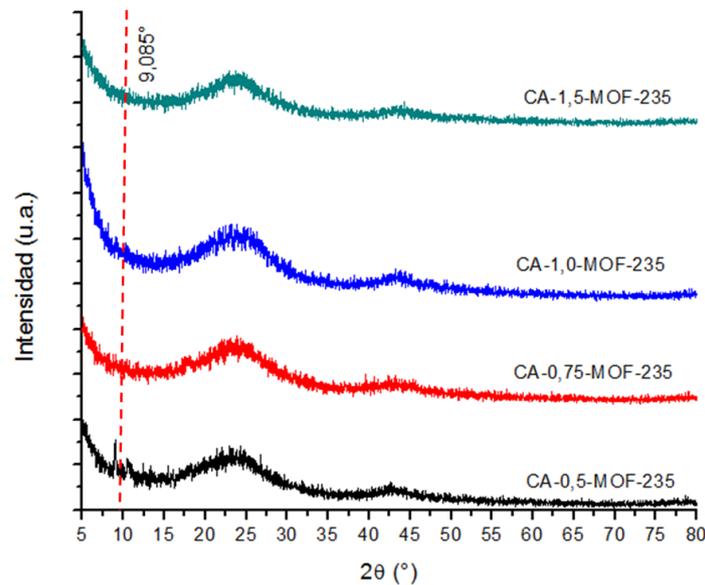


Figura 57. Difractogramas de los materiales compuestos elaborados a partir de carbones activados con distinto grado de impregnación.

De los materiales compuestos presentados, se observó claramente la fase amorfa correspondiente al carbón activado, sin embargo, la fase cristalina de MOF-235 fue opacada por las señales del carbón, a diferencia del difractograma de CA-0,5-MOF-235 que presenta una señal de gran intensidad a 9,085° (señal característica del MOF-235). Sin embargo en los demás composites difícilmente se logró distinguir esta señal. Si bien, empleando una relación óptima encontrada de CA: MOF 10:1 para la preparación del composite se ha favorecido la morfología de la superficie del material, a mayor contenido de carbono se redujo la cristalinidad del material compuesto.

Para evaluar las señales de MOF-235 incorporado, se realizó un estudio comparativo de los difractogramas del MOF-235 con uno de los composites CA-0,75-MOF-235-6, con el fin de identificar si las señales características del MOF se reconocen en un difractograma luego de realizar la incorporación al CA y verificar si se mantiene su cristalinidad. La Figura 58 presenta los difractogramas comparativos para ambos materiales.

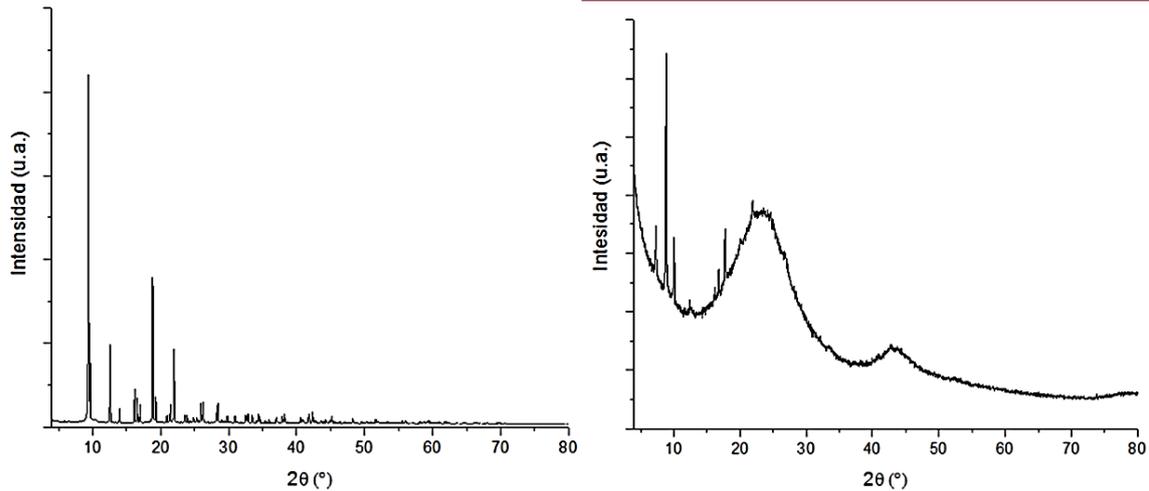


Figura 58. Difractogramas comparativos de MOF-235 (izquierda) y el material compuesto CA-0,75-MOF-235-6 (derecha).

El difractograma del material compuesto presenta 2 fases una de ellas, es la fase amorfa del carbón activado, identificada por las dos señales correspondientes a los planos gráficos d_{100} y d_{002} , dichas señales ocultan las señales características del MOF. La otra fase, corresponde a la fase cristalina del MOF incorporado en el material, identificado en el difractograma por los picos angostos y de baja intensidad.

La diferencia entre el MOF-235 puro y el incorporado al composite se evaluó en la Figura 59, donde el difractograma del MOF incorporado se obtuvo al restar las señales de diferente intensidad del composite con las del carbón CA-0,75, para visualizar mejor las señales independientes del MOF-235.

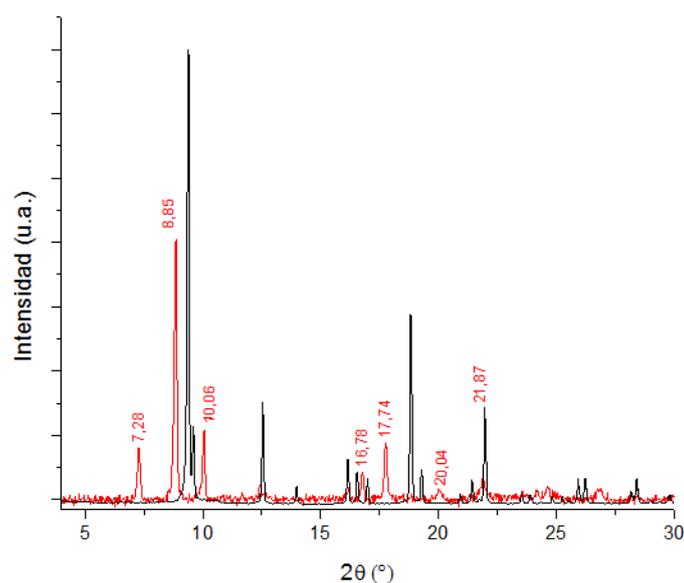


Figura 59. Comparación de los difractogramas de MOF-235 solo (color negro) con el MOF que fue incorporado en el CA-0,75-MOF-235-6 (color rojo).

Tabla 26. Señales del ángulo de difracción obtenidas de los difractogramas de MOF solo e incorporado en el composite, comparadas con las señales de MOF reportadas por Anbia, M. [66].

Ángulo de difracción de MOF-235 en el composite (2 θ)	Ángulo de difracción experimental (MOF-235) (2 θ)	Ángulo de difracción reportado [66] (MOF-235) (2 θ)	Diferencia de la señal observada en el composite y la señal experimental de MOF-235 (2 θ)
21,87	21,95	22,0	0,08
20,04	19,23	19,0	0,81
17,74	18,80	-	1,06
16,78	16,05	-	0,73
10,06	12,56	12,6	2,50
8,85	9,69	10,8	0,84
7,28	9,26	9,7	1,98

La Tabla 26 recopila las señales obtenidas de los ángulos de difracción(2 θ) y las compara con las señales reportadas de MOF-235 por Anbia, M. y col. [66].

Los ángulos de difracción de MOF incorporado al CA se presentan desplazados ligeramente, al compararlo con los valores de MOF-235 puro, esta diferencia se distingue en la última columna de la Tabla 26. Si bien se observa una ligera variación en el ángulo de difracción de los composites ocasionado por cambios angulares en la celda unitaria del MOF, no se ha perdido la cristalinidad del MOF en su incorporación al CA, pues aún se distinguen las señales en los materiales compuestos.

De igual forma, en el material compuesto de MOF reportado por Xie, S. y col. [69] se presenta un desplazamiento en las señales del MOF incorporado con respecto al MOF puro. Esta característica indica que los cristales de MOF han sido exitosamente formados in- situ en la superficie de los carbones activados, tal y como lo corroboran las pruebas de caracterización de los composites.

III.5. Ensayos de Adsorción

Los ensayos de adsorción de dimetilamina (DMA) permitieron determinar la capacidad de adsorción e identificar el proceso de adsorción de los materiales adsorbentes elaborados: los carbones activados con distinto grado de impregnación, el armazón metal orgánicos MOF-235 y los materiales compuestos CA-MOF-235.

III.5.1. Ensayos de Cinética de Adsorción con Modelamientos

III.5.1.1. Ensayos de cinética con carbón activado

Los carbones activados: CA-0,5; CA-0,75; CA-1,0 y CA-1,5 fueron puestos en contacto por tiempos determinados con el contaminante DMA. En la experimentación se ha considerado los siguientes parámetros de ensayo: la concentración de contaminante, tiempo de contacto del carbón con el contaminante y la relación masa de CA con el volumen de DMA para elaborar las curvas cinéticas de DMA (Figura 60). Todas las curvas cinéticas son cóncavas, con una tendencia ascendente dentro de las primeras 2h de contacto, después de este periodo de tiempo, el sistema alcanzó el equilibrio y la capacidad de adsorción se mantuvo invariable en el tiempo. Las capacidades determinadas a tiempos cortos indican una rápida difusión del contaminante en la superficie del carbón. La muestra CA-0,75 presenta una rápida adsorción al alcanzar a los 10 min con un valor de $q_t = 212 \text{ mg.g}^{-1}$. Los carbones de CA-0,5, CA-1,0 y CA-1,5 presentan similar comportamiento entre 0 a 60 min mostrando una pendiente pronunciada. Se aprecia que la capacidad de adsorción fue mayor en los carbones con mayor grado de impregnación. Para una concentración inicial de 2000 ppm de DMA, el carbón CA-1,5 presentó mayor capacidad de adsorción (474 mg.g^{-1}) luego de 6h de contacto.

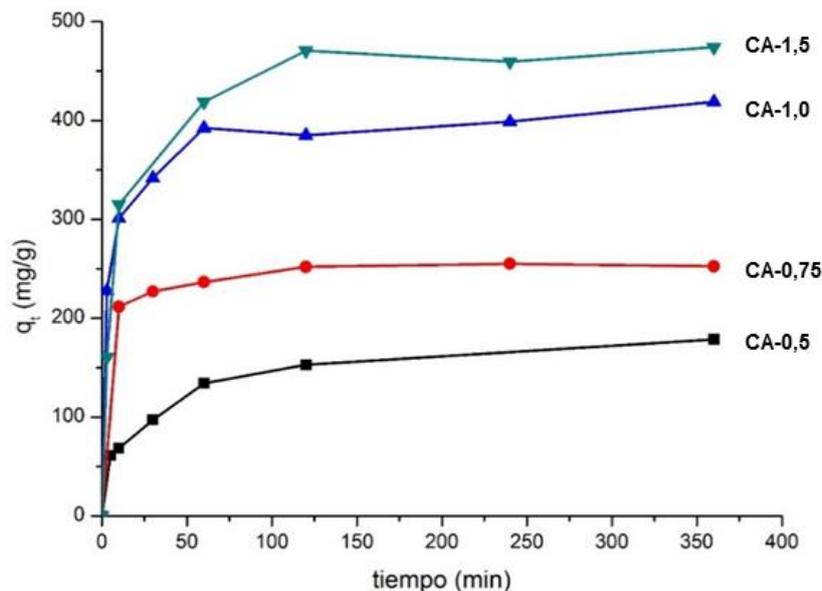


Figura 60. Cinéticas de adsorción de los carbones activados con diferente grado de impregnación. Condiciones del ensayo: Concentración inicial de DMA=2000 ppm, relación masa/volumen=15 mg CA/10mL DMA [98].

Tabla 27. Valores experimentales de la capacidad de adsorción en función del tiempo de contacto en los carbones activados.

Tiempo (min)	q_t (mg.g ⁻¹)			
	CA-0,5	CA-0,75	CA-1,0	CA-1,5
0	0	0	0	0
3	--	--	228	161
5	61	--	--	--
10	69	212	301	315
30	97	227	342	--
60	134	237	392	419
120	153	252	385	471
240	--	255	399	460
360	178	253	419	474

Para una concentración inicial de 2000 ppm de DMA, se obtuvieron las capacidades de adsorción máximas en el equilibrio (q_e): 178mg.g⁻¹ (CA-0,5); 255mg.g⁻¹ (CA-0,75); 419 mg.g⁻¹ (CA-1,0) y 474mg.g⁻¹ (CA-1,5). Presentando mayor capacidad de adsorción el carbón con mayor grado de impregnación.

Modelamiento de las curvas cinéticas experimentales para CA

Los resultados cinéticos obtenidos para los carbones activados se correlacionaron con cuatro modelos: pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Elovich y difusividad intraparticular (Anexo 6A). La Tabla 28 presenta los parámetros cinéticos obtenidos para cada modelo, el valor de la capacidad de adsorción en el equilibrio de cada carbón (q_e cal), calculado a partir de los datos experimentales, además presenta los valores del coeficiente de correlación (R^2) y el chi cuadrado (χ^2) para el análisis estadístico de los modelos empleados con respecto a las cinéticas experimentales obtenidas.

Tabla 28. Constantes y coeficientes de correlación de los modelos cinéticos en la adsorción de DMA empleando carbones activados.

Adsorbente	q_e cal	Pseudo Primer Orden		
		k_1	R^2	χ^2
CA-0,5	135,51	1,50E-02	0,940	282,30
CA-0,75	108,79	3,08E-02	0,871	344,07
CA-1,0	145,74	1,01E-02	0,626	6151,73
CA-1,5	362,37	3,72E-02	0,972	434,62

Pseudo Segundo Orden						
Adsorbente	q_e cal	k_2	R^2	χ^2		
CA-0,5	187,23	2,59E-04	0,998	19,84		
CA-0,75	255,67	1,33E-03	1,000	1,39		
CA-1,0	418,94	4,17E-04	0,999	55,00		
CA-1,5	479,58	3,41E-04	1,000	2,30		

Elovich						
Adsorbente	$(1/b)\ln(ab)$	$1/b$	a	b	R^2	χ^2
CA-0,5	6,70	29,55	552,36	0,15	0,977	2,84
CA-0,75	184,92	12,53	197,88	0,01	0,937	0,23
CA-1,0	206,13	37,82	247,65	0,00	0,934	5,40
CA-1,5	133,50	63,33	214,54	0,01	0,917	20,75

Difusividad Intraparticular							
Adsorbente	kp_1	kp_2	kp_3	R_1^2	R_2^2	R_3^2	χ^2
CA-0,5	22,75	14,30	3,80	0,96	0,99	0,98	10,69
CA-0,75	66,92	4,57	0,10	1,00	0,99	0,07	0,21
CA-1,0	131,71	19,91	0,96	1,00	0,95	0,30	9,40
CA-1,5	99,38	20,14	0,31	1,00	0,87	0,03	0,82

El modelo que presento los mayores coeficientes de correlación (R^2) en todos los carbones fue el modelo de pseudo segundo orden presentando un $R^2 \geq 0,999$. De igual forma, los valores de χ^2 presentaron valores bajos para los carbones CA-0,75 y CA-1,5 en comparación con los otros modelos. Ambas correlaciones estadísticas indicaron que la correlación de las cinéticas de adsorción de DMA por carbones activados se describe por el modelo de pseudo segundo orden, por lo que se puede elucidar que la adsorción de DMA, depende de la disponibilidad de los sitios de adsorción preferentemente por quimisorción con constantes de velocidad (k_2) descritas para cada uno de los carbones. El ajuste empleando el modelo de Elovich presentó coeficientes de correlación mayores de 0,93 y con bajos valores de chi cuadrado. En base a este modelo se describiría el proceso de adsorción por quimisorción en los sitios activos heterogéneos de los carbones activados. En la Tabla 28, los valores de “1/b” representan el número de sitios disponibles para adsorción, como puede observarse, los carbones CA-1,5 y CA-1,0 presentan los mayores valores, mientras que “(1/b) ln (ab)” representa la cantidad adsorbida luego de una hora.

El modelo de difusividad intraparticular descrito gráficamente por q_t vs. $t^{0.5}$, considera tres tramos de análisis (Sección I.3.3.). Los valores de la Tabla 28 presentan las constantes de velocidad para los 3 tramos, siendo “ kp_2 ” el valor de la constante de la difusión intraparticular. Además, se presenta una tendencia con las constantes, conforme avanza el tiempo disminuyen la velocidad de la reacción. La correlación de los datos se realizó para cada tramo de la curva, se calculó el coeficiente de correlación,

el cual presento valores cercanos a 1 solo para los dos primeros tramos, el valor de chi cuadrado fue calculado para la curva descrita por el modelo. El primer tramo si bien presenta un buen ajuste esto es por la poca cantidad de puntos considerados para el análisis, el tiempo máximo para este tramo es de 5 min, y por debajo de este tiempo es complicado tomar más valores que mejoren el ajuste por la metodología trabajada. Si bien el tramo 2 correspondiente a la difusión interna presenta un ajuste de $R^2 \geq 0,87$, no se puede afirmar si la difusión interna o externa es la etapa limitante de la velocidad porque la información obtenida del tramo 1 correspondiente a la difusión externa no es relevante por la metodología experimental llevada a cabo.

Bottani y col., refieren a que la adsorción de aminas con carbón activado está controlada por el área superficial, la microporosidad y la presencia de grupos ácidos [124], características relacionadas con el grado de impregnación de los carbones. El área superficial identificada para estos carbones presenta el siguiente orden: CA-1,5 > CA-1,0 > CA-0,75 > CA-0,5, siendo la misma tendencia para el área microporosa de los carbones, dicha tendencia es la misma obtenida para las capacidades de adsorción de los carbones, con lo que se podría establecer que a mayor área, mayor probabilidad de encontrar sitios activos y por ende mayor capacidad de adsorción. En cuanto al área mesoporosa esta facilitaría en la difusión del adsorbato hacia los microporos. La relación de la acidez obtenida con respecto a la tendencia de la capacidad de la adsorción no presenta correspondencia directa, por lo que la acidez no es un factor determinante para el proceso de adsorción de DMA.

III.5.1.2. Ensayo de cinética con MOF-235

El armazón metal orgánico estudiado MOF-235 fue puesto en contacto con el adsorbato DMA, para la prueba cinética se ha considerado los parámetros de ensayo como: concentración de contaminante, tiempo de contacto del MOF con el contaminante y la relación masa de MOF con el volumen de DMA. En la figura 61, la cinética presenta una curva cóncava con una tendencia ascendente que luego de 6h no llega a estabilizar (Tabla 29). La curva presenta una difusión rápida en las primeras 2h. La máxima capacidad de adsorción fue de 402 mg.g^{-1} para una concentración inicial de DMA de 2000 ppm.

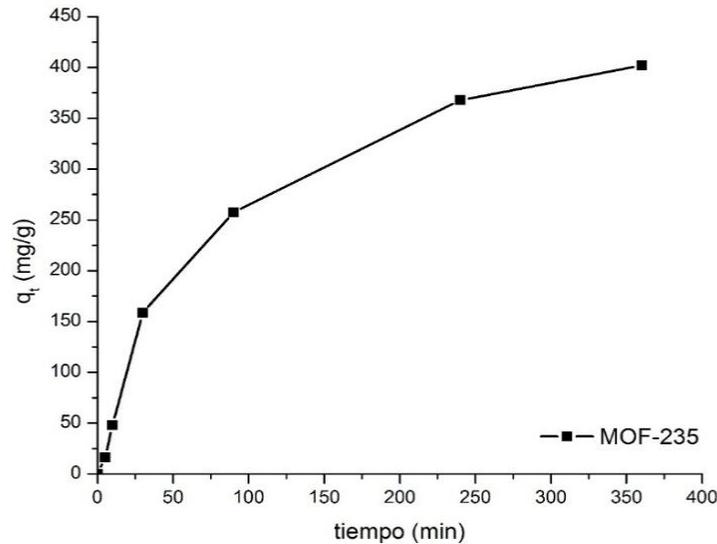


Figura 61. Cinética de adsorción del armazón metal orgánico MOF-235. Condiciones de ensayo: Concentración inicial de DMA=2000 ppm, relación masa/volumen=15 mg de MOF-235/10mL DMA [98].

Tabla 29. Valores experimentales de la capacidad de adsorción en función del tiempo de contacto para el MOF-235.

Tiempo (min)	q _t (mg.g ⁻¹)
0	0
5	16
10	48
30	159
90	257
240	368
360	402

Modelamiento de la cinética experimental de MOF-235

La cinética experimental obtenida para el armazón metal orgánico MOF-235 se correlacionó con cuatro modelos cinéticos: pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Elovich y difusividad intraparticular (Anexo 6B). La

Tabla 30 presenta los parámetros obtenidos para cada modelo cinético, el valor de la capacidad de adsorción en el equilibrio de MOF (q_e cal), calculado a partir de los datos experimentales, además de los valores de coeficiente de correlación (R^2) y el chi cuadrado no lineal (χ^2) para el análisis estadístico de los modelos empleados con respecto a las cinéticas experimentales obtenidas.

Tabla 30. Constantes y coeficientes de correlación de los modelos cinéticos empleados en la adsorción de DMA con MOF-235.

Pseudo Primer Orden							
Adsorbente	q_e cal	k_1	R^2	χ^2			
MOF-235	379,39	1,02E-02	0,993	30,92			
Pseudo Segundo Orden							
Adsorbente	q_e cal	k_2	R^2	χ^2			
MOF-235	528,14	1,78E-05	0,963	19,14			
Elovich							
Adsorbente	$(1/b)\ln(ab)$	$1/b$	a	b	R^2	χ^2	
MOF-235	-180,76	99,10	-104,47	-0,01	0,999	0,36	
Difusividad Intraparticular							
Adsorbente	kp_1	kp_2	kp_3	R_1^2	R_2^2	R_3^2	χ^2
MOF-235	29,63	15,57	--	0,96	0,98	--	62,35

Los resultados experimentales de la cinética de adsorción del armazón MOF-235 presenta un buen ajuste para el modelo de pseudo primer orden con un $R^2=0,993$, sin embargo el valor de chi cuadrado indica una alta dispersión de los valores, por lo cual no se consideró como el modelo que describe la cinética del MOF. El modelo de pseudo segundo orden presentó un buen ajuste también con $R^2= 0,963$ pero con un menor valor de chi cuadrado que el descrito para el modelo anterior. En la referencia de Haque y col. [65] donde estudian la capacidad de adsorción del MOF-235 para colorantes en solución, se concluyó que el modelo cinético para este caso era el de pseudo segundo orden. Dado que ambos modelos de pseudo primer y segundo orden describen procesos de adsorción totalmente distintos, se evaluó el modelo de Elovich el cual presenta concordancia con el modelo de pseudo segundo orden, el ajuste con este modelo fue el mejor con $R^2=0,999$ y con un bajo valor para chi cuadrado $\chi^2 = 0,36$, con lo cual se podría decir que la adsorción de MOF se describe por una quimisorción en sitios heterogéneos del material.

El modelo de difusividad intraparticular se describe gráficamente por q_t vs. $t^{0.5}$, considera tres tramos de análisis (Sección I.3.3.). Los valores de la

Tabla 30 presentan las constantes de velocidad para los 3 tramos, siendo “ kp_2 ” el valor de la constante de la difusión intraparticular. La correlación de los datos fue realizado para cada tramo de la curva. De los datos experimentales obtenidos para el MOF solo se determinaron 2 tramos de análisis. Ambos tramos presentan buenos coeficientes de correlación, siendo el mayor para el tramo 2, tramo que describe la difusión interna del

adsorbato al material adsorbente, con lo cual se puede establecer la etapa limitante de la velocidad de adsorción como la difusión interna.

III.5.1.3. Ensayos de cinética con materiales compuestos

En base a los resultados de la caracterización realizada a todos los composites preparados a la relación óptima CA:MOF de 10:1, se seleccionaron los siguientes materiales para los ensayos cinéticos y de isothermas: CA-0,5-MOF-235-3; CA-0,75-MOF-235-6; CA-1,0-MOF-235-3 y CA-1,5-MOF-235-4, en lo sucesivo identificados como CA-X-MOF, siendo X el grado de impregnación del carbón activado empleado. Los composites fueron puestos en contacto por tiempos determinados con el contaminante DMA. Para la experimentación se ha considerado los siguientes parámetros de ensayo: la concentración de contaminante, tiempo de contacto del composite con el contaminante y la relación masa de composite con el volumen de DMA para elaborar las curvas cinéticas de DMA. En la Tabla 31 y la Figura 62 se presentan las curvas cinéticas las cuales son cóncavas al igual que las cinéticas de los carbones precursores, se observa que en un tiempo aproximado de 30 min los materiales compuestos alcanzaron el equilibrio y la capacidad de adsorción se mantuvo invariable en el tiempo, con excepción de la muestra CA-1,5-MOF en la que la capacidad de adsorción disminuyó. Las capacidades de adsorción determinadas a tiempos cortos indican una rápida difusión del contaminante en la superficie del composite. La capacidad de adsorción en los composites es mayor a la de los carbones, diferenciado por la incorporación del MOF-235 que aumenta la capacidad de adsorción. Las curvas de adsorción indican al CA-1,5-MOF como el que presenta mayor capacidad de adsorción luego de 1h de contacto (1136 mg.g^{-1}), valor obtenido después de 15 min de contacto, transcurrido dicho tiempo la curva cinética fue descendiendo hasta un valor de $q_t = 1011 \text{ mg.g}^{-1}$, comportamiento que se puede relacionar con dos fenómenos, una posible desorción de DMA a mayores tiempos de contacto o problemas difusionales que estarían afectando la adsorción. Esto último, estaría posiblemente relacionado con los poros de tipo cuello de botella que se observaron por el comportamiento de la isoterma de sorción de N_2 , encontrados en el análisis textural de la muestra.

En general, las curvas presentan una tendencia ascendente como se puede observar en la figura 62, mientras mayor el grado de impregnación del carbón activado, mayor capacidad de adsorción. En relación con este parámetro, el orden obtenido en los composites fue: CA-1,5-MOF > CA-1,0-MOF > CA-0,75-MOF > CA-0,5-MOF, para una concentración inicial de 2000 ppm de DMA, lo cual indica que se conservó la tendencia

aún después de incorporar MOF a la superficie de los carbones activados, prevaleciendo el grado de impregnación como factor determinante en el proceso de adsorción de DMA.

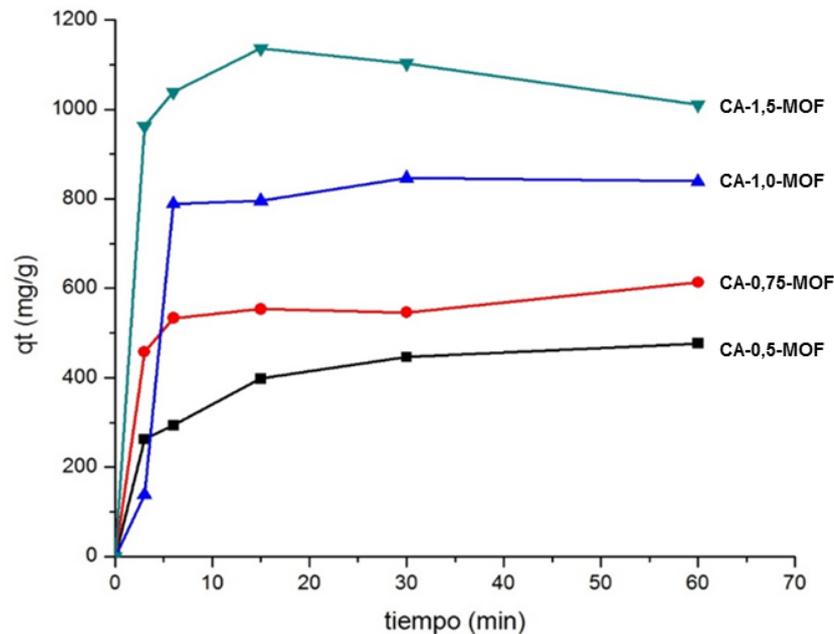


Figura 62. Cinéticas de adsorción de los materiales compuestos de MOF-235 y CA. Condiciones de ensayo: Concentración inicial de DMA=2000 ppm, relación masa/volumen=15 mg CA-MOF/10mL [98].

Tabla 31. Valores experimentales de la capacidad de adsorción en función del tiempo de contacto de los materiales compuestos.

Tiempo (min)	qt (mg.g ⁻¹)			
	CA-0,5-MOF	CA-0,75-MOF	CA-1,0-MOF	CA-1,5-MOF
0	0	0	0	0
3	263	458	138	963
6	293	533	789	1039
15	398	554	796	1136
30	446	546	846	1103
60	477	613	839	1011

Modelamiento de cinéticas de materiales compuestos

Las cinéticas obtenidas para los materiales compuestos se correlacionaron con cuatro modelos cinéticos: pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Elovich y difusividad intraparticular (Anexo 6C). En la Tabla 32 se presenta las constantes obtenidas para cada modelo cinético, además de los valores de coeficiente de correlación (R^2) y el chi cuadrado (χ^2) para el análisis estadístico.

Entre los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, este último presenta un mejor ajuste de acuerdo con los coeficientes de correlación $R^2 \geq 0,996$, además los valores de chi cuadrado son menores en comparación con los obtenidos con el modelo de pseudo primer orden, ambos indicadores estadísticos refieren a que el proceso de adsorción depende de la disponibilidad de los sitios de adsorción, preferentemente por quimisorción.

Tabla 32. Constantes y coeficientes de correlación de los modelos cinéticos empleados en la adsorción de DMA con materiales compuestos de MOF-235 y CA.

Pseudo Primer Orden							
Adsorbente	q_e cal	k_1	R^2	χ^2			
CA-0,5-MOF	266.80	7.37E-02	0.992	407.80			
CA-0,75-MOF	115.02	2.32E-02	0.434	7809.87			
CA-1,0-MOF	250.41	1.31E-01	0.541	484.44			
CA-1,5-MOF	168.63	5.51E-02	0.939	6920.26			
Pseudo Segundo Orden							
Adsorbente	q_e cal	k_2	R^2	χ^2			
CA-0,5-MOF	504.75	5.34E-04	0.999	7.39			
CA-0,75-MOF	619.25	9.57E-04	0.996	17.72			
CA-1,0-MOF	859.06	1.05E-03	0.999	23.50			
CA-1,5-MOF	1123.61	2.58E-03	0.999	14.05			
Elovich							
Adsorbente	$(1/b)\ln(ab)$	$1/b$	a	b	R^2	χ^2	
CA-0,5-MOF	173.49	77.10	270.56	0.01	0.975	2.41	
CA-0,75-MOF	430.28	42.17	474.58	0.00	0.833	3.90	
CA-1,0-MOF	522.06	90.36	620.71	0.00	0.657	36.34	
CA-1,5-MOF	908.96	67.22	978.73	0.00	0.788	14.82	
Difusividad Intraparticular							
Adsorbente	kp_1	kp_2	kp_3	R_1^2	R_2^2	R_3^2	χ^2
CA-0,5-MOF	125.54	32.91	--	0.96	0.86	--	12.49
CA-0,75-MOF	226.25	13.93	--	0.98	0.79	--	7.79
CA-1,0-MOF	318.50	10.95	--	1.00	0.72	--	1.77
CA-1,5-MOF	555.74	79.33	-32.96	1.00	0.99	0.97	0.31

El modelo de difusividad intraparticular descrito gráficamente por q_t vs. $t^{0.5}$, considera tres tramos de análisis (Sección I.3.3.). Los valores de la Tabla 32 presentan las constantes de velocidad para 2 de los 3 tramos, exceptuando la muestra CA-1,5-MOF que presenta los 3 tramos. Siendo “ kp_2 ” el valor de la constante de la difusión intraparticular. La correlación de los datos se realizó para cada tramo de la curva, se calculó el coeficiente de correlación, el cual presento valores $R^2 \geq 0,96$ para el tramo 1,

el cual describe la difusión externa del DMA a la superficie del composite, sin embargo, son pocos los datos experimentales considerados para el ajuste de este tramo, por lo cual no se podría establecer la etapa determinante de la velocidad de adsorción.

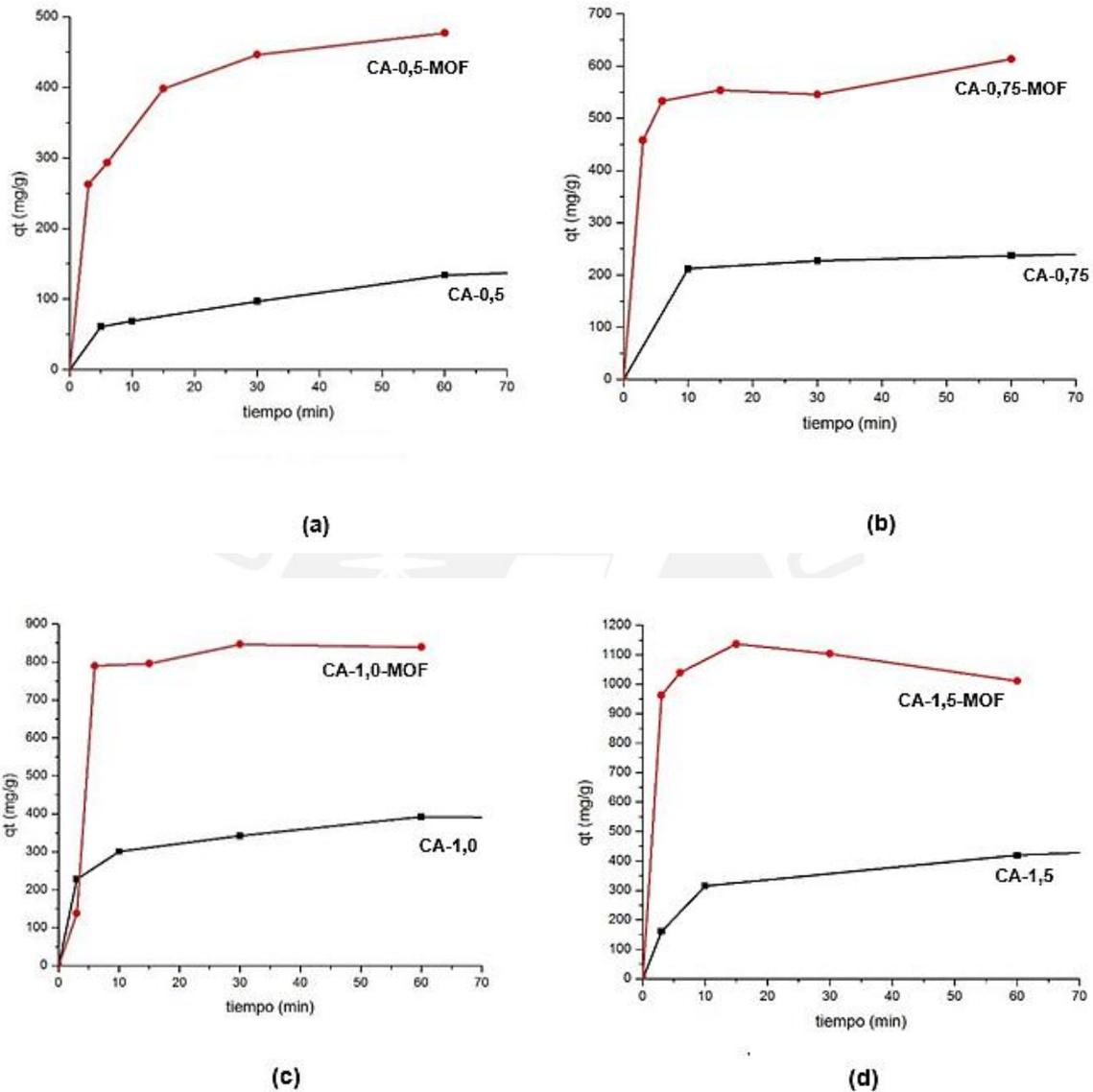


Figura 63. Comparación de las curvas cinéticas de los carbones activados y los materiales compuestos distinguidas por el grado de impregnación. (a) CA-0,5 y CA-0,5-MOF, (b) CA-0,75 y CA-0,75-MOF, (c) CA-1,0 y CA-1,0-MOF, y (d) CA-1,5 y CA-1,5-MOF [98].

El propósito de preparar un material compuesto era realizar una sinergia entre las capacidades de adsorción tanto de los carbones activados como del MOF-235, para optimizar la remoción de DMA de medios acuosos. En la Figura 63 se compara las curvas cinéticas obtenidas para cada uno de los carbones elaborados y los materiales compuestos respectivos, como se puede observar en las curvas cinéticas el aumento en la capacidad de adsorción por parte de los materiales compuestos (línea roja) es

bastante notable, en comparación con el carbón activado de partida. Además, otra ventaja de emplear los composites es que presentan una mayor interacción adsorbato-adsorbente que se ve reflejada en que alcanzan rápidamente el equilibrio a un tiempo menor que los carbones activados y el MOF.

III.5.2. Ensayos de Isotermas de Adsorción con Modelamientos

III.5.2.1. Ensayos de isotermas con carbones activados

Las isotermas de adsorción de los carbones activados con distinto grado de impregnación se presentan en la Figura 64, considerando para los ensayos un rango de concentraciones iniciales de DMA de 100-5000 ppm, la relación de 15 mg CA/ 10 mL de solución de DMA al igual que para los ensayos de cinética y el tiempo de contacto de 6h (tiempo establecido por las cinéticas de los carbones para alcanzar el equilibrio de la reacción). Todos los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente.

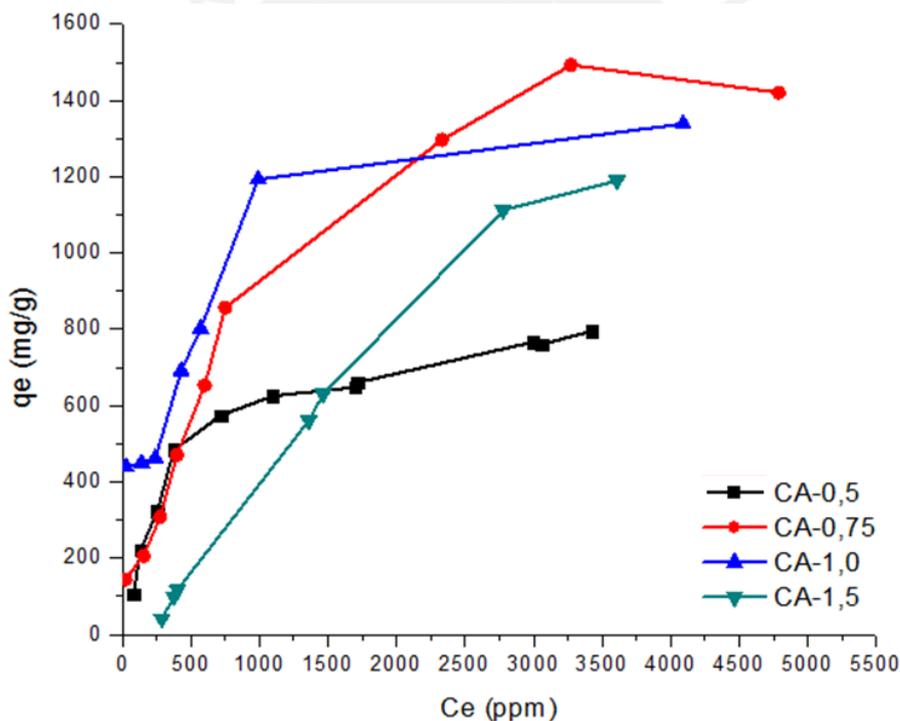


Figura 64. Isotermas de adsorción de los carbones activados con diferente grado de impregnación. Condiciones de ensayo: Concentraciones iniciales de DMA=100-5000 ppm, relación masa/volumen=15 mg CA/10mL DMA a 25 °C [98].

Los valores experimentales que se emplearon para graficar las isotermas de adsorción de DMA por los carbones activados se presentan de la Tabla 33 a la Tabla 36. En las tablas se consideran la concentración inicial (ppm) de la solución de DMA previo a la adsorción determinada por UV-visible, la concentración final (ppm) de la solución de

DMA en el equilibrio (C_e) y finalmente, los valores obtenidos de las capacidades de adsorción en el equilibrio (q_e) obtenido para cada punto de la isoterma.

Tabla 33. Valores experimentales de las concentraciones inicial y final con su respectiva capacidad de adsorción del carbón activado CA-0,5.

Concentración inicial (ppm)	C_e (ppm)	q_e (mg.g ⁻¹)
240	82	105
464	132	221
738	254	323
1103	377	484
1581	720	574
2035	1097	625
2667	1695	648
2705	1714	661
4148	2998	767
4202	3061	761
4618	3425	795

Tabla 34. Valores experimentales de las concentraciones inicial y final con su respectiva capacidad de adsorción del carbón activado CA-0,75.

Concentración inicial (ppm)	C_e (ppm)	q_e (mg.g ⁻¹)
240	24	144
464	155	206
738	276	308
1103	398	471
1581	601	653
2035	750	856
4278	2332	1297
5513	3273	1493
6919	4789	1420

Tabla 35. Valores experimentales de las concentraciones inicial y final con su respectiva capacidad de adsorción del carbón activado CA-1,0.

Concentración inicial (ppm)	C_e (ppm)	q_e (mg.g ⁻¹)
684	25	439
814	140	449
933	240	462
1466	429	691
1773	571	802
2781	991	1193
6098	4090	1339

Tabla 36. Valores experimentales de las concentraciones inicial y final con su respectiva capacidad de adsorción del carbón activado CA-1,5.

Concentración inicial (ppm)	C_e (ppm)	q_e ($mg.g^{-1}$)
350	288	41
524	375	99
577	402	117
2203	1361	561
2410	1465	630
4447	2778	1112
5393	3609	1190

Las isothermas de adsorción de los carbones activados fueron descritas de acuerdo con la clasificación de Giles [87] (sección I.4.2.). En la Figura 64 se observa que la isoterma de CA-0,5 presenta la clasificación L, por la tendencia lineal a concentraciones bajas y la posterior estabilización con ligero crecimiento característico del tipo L3, con lo cual, la isoterma de CA-0,5 se describe por un sistema de adsorción tipo Langmuir, clasificación que refiere a la limitación de los sitios activos conforme transcurre la adsorción sin presentar fenómenos de competencia con el solvente. Los carbones de CA-0,75, CA-1,0 y CA-1,5, presentan comportamientos del tipo C y L, en los tres carbones se observó la tendencia lineal a bajas concentraciones característica de los sistemas no competitivos. El carbón CA-1,0 presenta una zona lineal pequeña, luego la isoterma es ascendente tipo L sin que logre estabilizarse a concentraciones altas. El carbón CA-0,75 presenta la tendencia lineal hasta la $C_e = 750$ ppm, en este caso, conforme se aumenta el valor de C_e la curva es más cóncava, lo que indicaría la saturación progresiva del adsorbato en los sitios activos del carbón. En cuanto al carbón CA-1,5, la tendencia lineal se da en una buena porción de la isoterma hasta $C_e = 2778$ ppm, concentración a la cual cambia la tendencia originando una curva cóncava que es indicativo de la saturación de los sitios activos del carbón. De los resultados obtenidos se puede establecer el siguiente orden de acuerdo a la capacidad de adsorción obtenida para los carbones:

$$CA-0,75 > CA-1,0 > CA-1,5 > CA-0,5.$$

Modelamiento de las isotermas experimentales obtenidas con los carbones activados

Para el modelamiento de estas isotermas se consideraron los siguientes modelos: Freundlich, Langmuir, Temkin, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson y Elovich (Anexo 7A). Para el ajuste de los resultados experimentales con los modelos se consideró el coeficiente de correlación (R^2) y la prueba estadística Chi cuadrado no lineal (χ^2), siendo los R^2 cercanos a 1 y los valores de menor magnitud de Chi cuadrado los que indicaban la buena correlación entre los valores experimentales y el modelo.

Tabla 37. Constantes y coeficientes de correlación de los modelos de isotermas empleados en la adsorción de DMA con carbones activados.

ISOTERMA DE FREUNDLICH						
Isoterma	R^2	χ^2	$1/n_F$	$\log K_F$	n_F	$K_F \text{ mg.g}^{-1} (\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$
CA-0,5	0,8744	0,4959	0,45	1,36	2,2081	23,00
CA-0,75	0,9381	0,3509	0,50	1,37	1,9850	23,34
CA-1,0	0,8196	0,2941	0,24	2,21	4,0966	163,00
CA-1,5	0,9617	0,3571	1,27	-1,33	0,7845	0,05

ISOTERMA DE LANGMUIR						
Isoterma	R^2	χ^2	$1/q_{\max}$	K_L/q_{\max}	$q_{\max} (\text{mg.g}^{-1})$	$K_L (\text{L.mg}^{-1})$
CA-0,5	0,9531	0,2695	6,33E-01	9,10E-04	1099	6,95E+02
CA-0,75	0,9900	0,0672	6,92E-01	4,52E-04	2215	1,53E+03
CA-1,0	0,8807	0,1267	2,34E-01	7,98E-04	1253	2,93E+02
CA-1,5	0,9850	0,8142	2,07E+00	2,13E-04	4704	9,75E+03

ISOTERMA DE ELOVICH						
Isoterma	R^2	χ^2	$-1/q_m$	$\ln(K_E q_m)$	$q_m (\text{mg.g}^{-1})$	$K_E (\text{L.mg}^{-1})$
CA-0,5	0,8244	1,2477	-2,94E-03	1,08	340	8,62E-03
CA-0,75	0,7116	3,1667	-1,35E-03	1,03	740	3,78E-03
CA-1,0	0,6747	10,8791	-2,95E-03	2,81	339	4,89E-02
CA-1,5	0,4060	0,4659	5,09E-04	-1,45	-1967	-1,19E-04

ISOTERMA DE TEMKIN						
Isoterma	R^2	χ^2	RT/b_T	$(RT/b_T)\ln K_T$	b_T	$K_T (\text{L.g}^{-1})$
CA-0,5	0,9781	0,1262	175	-628	13,90	2,79E-02
CA-0,75	0,8679	3,6854	298	-1132	8,18	2,24E-02
CA-1,0	0,8016	0,8272	190	-366	12,80	1,46E-01
CA-1,5	0,9701	5,8025	462	-2646	5,28	3,25E-03

ISOTERMA DE DUBININ-RADUSHKEVICH							
Isoterma	R^2	χ^2	$-B_{DR}$	$\ln q_s$	B_{DR}	$q_s (\text{mg.g}^{-1})$	$E (\text{J/mol})$
CA-0,5	0,8802	0,4317	-2,25E-03	6,43	2,25E-03	623,15	14,91
CA-0,75	0,3790	4,2033	-1,62E-04	6,54	1,62E-04	689,01	55,59
CA-1,0	0,2272	1,2433	-7,19E-05	6,70	7,19E-05	810,09	83,41
CA-1,5	0,9512	0,5801	-4,64E-02	6,75	4,64E-02	853,95	3,28

ISOTERMA DE REDLICH-PETERSON

Isoterma	R ²	χ ²	α ^β /K _{RP}	β	α (L.mg ⁻¹) ^β	K _{RP} (L.g ⁻¹)	1/K _{RP}
CA-0,5	0,9932	1,6098	0,0034	0,868	4,53E-03	2,72	3,68E-01
CA-0,75	0,9638	4,8717	0,0006	1,000	1,10E-03	1,94	5,16E-01
CA-1,0	0,9873	7,4336	0,0008	1,000	3,95E-03	5,15	1,94E-01
CA-1,5	0,2670	0,7833	-0,0006	1,000	-1,46E-04	0,22	4,45E+00

De acuerdo a los modelamientos realizados, se tiene un comportamiento de adsorción distinto para cada carbón activado. El CA-0,5 presentó un mejor ajuste para el modelo de Redlich-Peterson ($R^2 = 0,9932$, $\chi^2 = 1,60$), donde el valor de $\beta=0,868$ indica un comportamiento con tendencia al modelo de Langmuir. La correlación de los resultados experimentales con este modelo de Langmuir presenta menor valor de $R^2 = 0,9531$, $\chi^2 = 0,2695$, e indica que los sitios activos son energéticamente equivalentes.

El modelamiento de la isoterma del carbón CA-0,75 indica un buen ajuste para el modelo de Langmuir ($R^2 = 0,9900$, $\chi^2 = 0,0672$), modelo que indica que los sitios activos en la superficie del adsorbente son energéticamente equivalentes y se encuentran homogéneamente distribuidos. Para corroborar este modelamiento, se analizó el modelo de Redlich-Peterson el cual presenta un $R^2= 0,9638$ y $\chi^2=4,87$, este modelo muestra la constante $\beta=1,0$ indicando un comportamiento de adsorción según el modelo de Langmuir corroborando la información establecida anteriormente.

La isoterma del carbón de CA-1,0 presenta un buen ajuste para dos modelos: Redlich-Peterson ($R^2 = 0,9873$, $\chi^2 = 7,4336$, $\beta = 1,00$) y Langmuir ($R^2 = 0,8807$, $\chi^2 = 0,1267$). De acuerdo a los valores del coeficiente de correlación y el valor de beta, se puede establecer que el CA-1,0 presenta un comportamiento, similar al del carbón CA-0,75.

Finalmente, el carbón CA-1,5 presenta buen ajuste a los modelos: Langmuir ($R^2 = 0,9850$, $\chi^2 = 0,8142$) y y Temkin ($R^2 = 0,9701$, $\chi^2 = 5,8025$), ambos modelos consideran una distribución uniforme de las energías de enlace adsorbato-adsorbente, sin embargo, el modelo de Langmuir que presenta un mayor ajuste, indica que se trata de una adsorción en sitios homogéneos.

III.5.2.2. Ensayo de isoterma de adsorción utilizando MOF-235

La isoterma de adsorción del armazón metal orgánico MOF-235 se presenta en la Figura 65, se consideró para los ensayos un rango de concentraciones iniciales de DMA de 100-3000 ppm, la relación de 15 mg MOF/ 10 mL de solución de DMA y el tiempo de contacto de 6h, tiempo establecido por la cinética de MOF-235 para alcanzar el equilibrio de la reacción. Todos los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente.

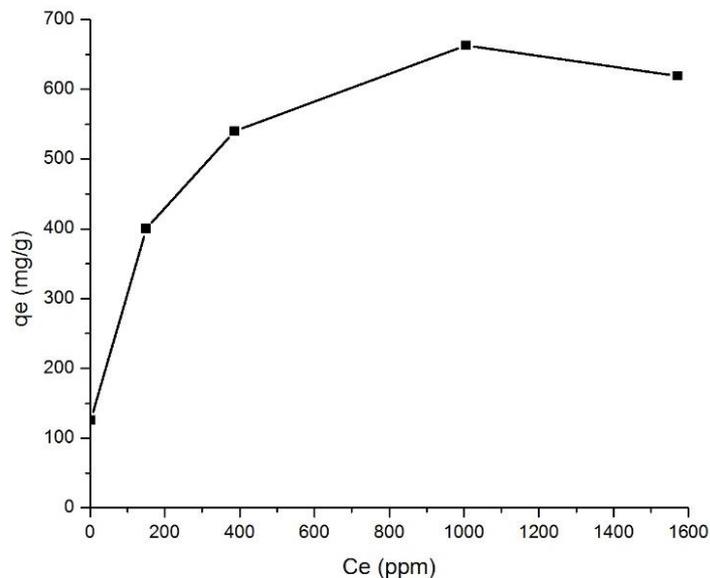


Figura 65. Isotherma de adsorción de MOF-235. Condiciones de ensayo: Concentraciones iniciales de DMA=100-5000 ppm, relación masa/volumen=15 mg de MOF-235/10mL DMA [98].

Los valores experimentales que se emplearon para graficar la isoterma de adsorción de DMA por MOF-235 se presenta en la Tabla 38. En la cual, se consideran la concentración inicial (ppm) de la solución de DMA previo a la adsorción, la concentración final (ppm) en el equilibrio (C_e) y los valores obtenidos de las capacidades de adsorción en el equilibrio (q_e) obtenido para cada punto de la isoterma.

Tabla 38. Valores experimentales de las concentraciones inicial y final con su respectiva capacidad de adsorción del armazón metal orgánico MOF-235.

Concentración inicial (ppm)	C_e (ppm)	q_e (mg.g ⁻¹)
191	2	126
402	150	400
1196	386	540
2000	1005	663
2500	1571	619

La isoterma presenta una curvatura cóncava con tendencia creciente conforme aumenta la concentración del adsorbato en el equilibrio. Dicha isoterma se puede identificar como una isoterma tipo L de acuerdo a la clasificación de Giles para sistemas sólido-líquido [87], la cual describe a la isoterma como una del tipo Lagmuir, considerando la saturación de los sitios activos conforme transcurre la adsorción sin presentar fenómenos de competencia con el solvente.

Modelamiento de la isoterma del armazón metal orgánico

Se realizó la correlación de los resultados experimentales utilizando los modelos de: Freundlich, Langmuir, Temkin, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson y Elovich (Anexo 7B). Para el ajuste de los datos experimentales a los modelos se consideró el coeficiente de correlación (R^2) y la prueba estadística de chi cuadrado no lineal (χ^2), siendo los R^2 cercanos a 1 y los valores de menor magnitud de chi cuadrado los que indicaban la buena correlación entre los valores experimentales y el modelo.

Tabla 39. Constantes y coeficientes de correlación de los modelos de isotermas empleados en la adsorción de DMA utilizando el armazón metal orgánico MOF-235.

ISOTERMA DE FREUNDLICH							
Isoterma	R^2	χ^2	$1/n_F$	$\log K_F$	n_F	$K_F \text{ mg.g}^{-1} (\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$	
MOF-235	0,9828	0,0306	0,2600	2,0206	3,8456	105	
ISOTERMA DE LANGMUIR							
Isoterma	R^2	χ^2	$1/q_{\max}$	K_L/q_{\max}	$q_{\max} (\text{mg.g}^{-1})$	$K_L (\text{L.mg}^{-1})$	
MOF-235	0,9773	0,6044	1,54E-03	7,51E-02	651	1,1887	
ISOTERMA DE ELOVICH							
Isoterma	R^2	χ^2	$-1/q_m$	$\ln(K_E q_m)$	$q_m (\text{mg.g}^{-1})$	$K_E (\text{L.mg}^{-1})$	
MOF-235	0,9496	0,6974	-8,72E-03	4,89	115	1,1589	
ISOTERMA DE TEMKIN							
Isoterma	R^2	χ^2	RT/b_T	$(RT/b_T)\ln KT$	b_T	$K_T (\text{L.g}^{-1})$	
MOF-235	0,9639	0,0374	81,55	44,37	30	1,7231	
ISOTERMA DE DUBININ-RADUSHKEVICH							
Isoterma	R^2	χ^2	$-B_{DR}$	$\ln q_s$	B_{DR}	$q_s (\text{mg.g}^{-1})$	$E(\text{J/mol})$
MOF-235	0,9198	0,1356	-1,911E-06	6,30	1,911E-06	546	512
ISOTERMA DE REDLICH-PETERSON							
Isoterma	R^2	χ^2	$\alpha\beta/K_{RP}$	β	$\alpha (\text{L.mg}^{-1})^\beta$	$K_{RP} (\text{L.g}^{-1})$	$1/K_{RP}$
MOF-235	0,9771	0,5726	0,0161	1	121	7536	1,01E-03

Los modelos planteados para la isoterma de MOF-235 presentaron buenos ajustes ($R^2 > 0,9$ y $\chi^2 < 0,7$). El modelo con el mejor ajuste es el modelo de Freundlich con $R^2 = 0,9828$ y $\chi^2 = 0,0306$ indicando que la adsorción de DMA se da en sitios activos heterogéneos y sin equivalencia energética del MOF-235. El ajuste para el modelo de Langmuir se presenta muy cercano al anterior con $R^2 = 0,9773$, $\chi^2 = 0,6044$, por este modelo la adsorción DMA se da en sitios homogéneos y energéticamente equivalentes permitiendo la adsorción en monocapa. Para definir el modelo que describe al proceso de adsorción de DMA en el MOF-235 se evaluó el modelo de Redlich- Peterson, determinando el resultado por el valor de beta ($\beta = 1$), corroborando que el modelo que describe mejor este proceso es Langmuir.

La caracterización de MOF indica que el material está compuesto de centros metálicos de Fe^{3+} unidos por los ligandos de ácido tereftálico, si se presenta alguna interacción entre el contaminante y el MOF-235, esta se daría en ambos componentes, pues el metal tiene alrededor grupos salientes de Cl^- y el ácido tereftálico presenta grupos oxigenados favorables para la interacción con la DMA.

III.5.2.3. Ensayos de isotermas con materiales compuestos

El procedimiento de las isotermas de materiales compuesto se llevó a cabo de forma similar que los carbones activados y el MOF-235, bajo las mismas condiciones de ensayo: rango de concentraciones iniciales de DMA de 100-5000 ppm, relación de 15 mg CA/ 10 mL de solución de DMA al igual que los ensayos de cinética, el tiempo de contacto de 1h, tiempo establecido por las cinéticas de los composites para alcanzar el equilibrio de la reacción, a temperatura ambiente. Sin embargo, los resultados indicaron que la concentración de DMA luego de la adsorción era mayor que su valor inicial para los puntos considerados, dicho fenómeno no fue presenciado en las cinéticas de los composite, pero si se observó cuando el material compuesto se puso en contacto a altas concentraciones de DMA, es decir, cuando se realizaron las pruebas de isotermas. La explicación posible al aumento de la concentración de la DMA podría relacionarse con la descomposición de DMF en presencia de DMA, originando los productos CO y DMA a temperaturas mayores de $70^\circ C$. El producto CO generado finalmente por un proceso de hidrólisis se convierte en ácido fórmico, esta reacción se cataliza con la presencia de los iones metálicos tanto a temperaturas bajas como a la temperatura de síntesis ($85^\circ C$). La descomposición de DMF se da a temperatura ambiente, sin embargo, la temperatura de síntesis favorece la cinética de la reacción.

La descomposición de DMF debería entonces presentarse en el MOF-235 como en los materiales compuestos, pues ambos emplearon DMF como solvente, sin embargo, esta descomposición solo se ha presentado en los materiales compuestos. Ello puede deberse a que, el MOF-235 empleado en los ensayos de adsorción previamente fue sometido por un proceso de desgasificación con helio a la temperatura 150 °C para realizar el análisis de sorción de N₂, al parecer este proceso produjo la salida del DMF de la superficie del MOF sin dañar la superficie, pues los resultados de caracterización lo demuestran. En cambio, los materiales compuestos elaborados luego de la síntesis solo fueron sometidos al proceso de secado en estufa y guardado en desecadores.

La única prueba que podría identificar la presencia de DMF en la superficie del material sería el análisis por EDX, pero es importante recalcar que según la celda unitaria de MOF-235 identificada por difracción de rayos X (Figura 56), el DMF forma parte de la estructura del MOF, es decir, se presenta DMF remanente en la superficie del material y DMF estructural que conforma la celda unitaria del MOF.

El retiro de solvente de la estructura del MOF se le conoce como activación de armazones metal orgánicos [121]. Entre las formas de activación presentadas se encuentran: convección, intercambio con solvente, activación química y secado supercrítico con CO₂. La convección de los armazones metal orgánicos es el método más sencillo pero a su vez no es seguro, pues a condiciones drásticas se puede dañar la estructura del MOF afectando la porosidad, el método es empleado pero no recomendado, porque no presentan resultados óptimos [56]. El intercambio iónico con cloroformo ha sido probado anteriormente en el laboratorio con otro MOF [34], cuyos resultados fueron poco optimizados en comparación con la muestra inicial. El método empleado actualmente para la activación de MOF es el secado supercrítico con CO₂ [125,126], pues garantiza la extracción del DMF de los poros del MOF sin afectar la estructura [56], lamentablemente en el país no se cuenta aún con esta técnica, este procedimiento está siendo considerado como una recomendación para la continuación de esta investigación.

Considerando la convección como el método más factible, se aplicaron varios métodos de secado a los materiales compuestos a fin de mejorar los resultados de las isotermas (Anexo 8). En primera prueba se consideró prolongar el tiempo de secado del material por 72h a 110°C en estufa, luego de este periodo el material aún tenía un ligero olor a amina, peso a ello, se evaluó el material sin obtener resultados satisfactorios.

En la segunda prueba se prolongó aún más el tiempo de secado con el fin de permitir la remoción completa del DMF no estructural, las pruebas se realizaron introduciendo el CA-1,5-MOF por 96h a 110 °C, a bajas concentraciones se obtuvieron resultados favorables en las isotermas, sin embargo, a concentraciones por encima de 1120 ppm los resultados obtenidos fueron incoherentes. También se consideró secar los materiales compuestos por rotaevaporación, previo a ello se lavó la muestra por 24h con agua destilada para eliminar la DMA (producto de la hidrólisis) seguido de la rotaevaporación a 80°C con 100mbar por 8h, dichas condiciones fueron bastante drásticas para el material, sin embargo, las pruebas de adsorción demostraron que la máxima capacidad obtenida por este método fue de 21 mg.g⁻¹, estando muy por debajo de los resultados obtenidos anteriormente para el MOF y los carbones activados.

En la última prueba realizada se consideró utilizar alta temperatura y emplear un gas de arrastre (N₂), en estas condiciones se esperaba que el DMF llegara a extraerse de los materiales compuestos en forma gaseosa, y de esta forma estos serían arrastrados por el gas liberando al composite de este compuesto. Para la prueba se utilizó el composite CA-1,5-MOF, primero se mantuvo la muestra bajo flujo constante de nitrógeno (250mL/min) a temperatura ambiente por un periodo de 4h, culminado ese tiempo, se aumentó la temperatura hasta 110 °C por 2h, la prueba de adsorción demostró una mejora, siendo la capacidad máxima de adsorción obtenida de 107 mg.g⁻¹.

Si bien los métodos de convección que fueron usados mostraron una ligera mejora en los resultados de adsorción, los tratamientos térmicos que fueron aplicados a los composites posiblemente dañaron la estructura del material generando fuerzas capilares y de tensión superficial en la estructura que no permitieron un acceso total a la porosidad de los MOF [121], en base a lo expuesto se considera que la única técnica factible para la activación de MOF sea el secado supercrítico con CO₂, método al cual no se ha tenido acceso hasta el momento.

IV. CONCLUSIONES

- A partir de las semillas de aguaje se prepararon carbones activados por activación química empleando como agente activante al ácido fosfórico y variando los grados de impregnación en 0,5; 0,75; 1,0 y 1,5 $\text{gH}_3\text{PO}_4/\text{g}_{\text{precursor}}$.
- Se determinó la acidez superficial de los carbones activados por titulación Boehm, estableciendo el siguiente orden en base a la acidez superficial de los carbones: CA-0,5 > CA-1,5 > CA-0,75 > CA-1,0, este orden fue similar considerando solo los grupos fenólicos identificados. Los ensayos para la determinación del punto de carga cero, indicaron que los carbones tenían un valor promedio de $\text{pH}_{\text{PZC}}=3$, valor esperado por la activación realizada con el ácido fosfórico.
- Los carbones activados presentaron áreas superficiales mayores a $600 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, constituidos principalmente por microporos. Se encontró una relación directa entre el área superficial de los carbones y el grado de impregnación, debido al aporte del ácido fosfórico en el incremento de la porosidad del carbón activado.
- Las micrografías SEM de los carbones activados mostraron estructuras muy porosas, con cavidades hexagonales y poros de distinto tamaño. Mediante el análisis de la composición elemental por EDX se encontró una relación directa del %P con respecto al grado de impregnación, manteniendo constante el %C en todos los carbones, en tanto que el %O se vio ligeramente disminuido a mayor grado de impregnación.
- Se realizó la síntesis solvotérmica del armazón metal orgánico MOF-235 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4)_3(\text{DMF})_3][\text{FeCl}_4]\cdot(\text{H}_2\text{O})$, empleando como metal de aporte al hierro y como ligandos orgánicos al ácido tereftálico, se obtuvo un producto sólido de color anaranjado.
- Las pruebas de caracterización permitieron corroborar que el MOF sintetizado se trataba de MOF-235; el análisis de TGA presentó similares temperaturas y porcentajes de pérdidas de peso a los reportados para el MOF, caracterizadas por la pérdida del solvente DMF. El espectro FTIR del MOF permitió identificar cuatro bandas de absorción importantes: 3426 cm^{-1} y 2937 cm^{-1} (estiramiento del enlace O-H y C-H), 1663 cm^{-1} y 1597 cm^{-1} (estiramiento del grupo carbonilo y del enlace

C=C), 1503cm^{-1} (estiramientos C-C en anillo aromático) y 1436cm^{-1} y 1393cm^{-1} (estiramiento y flexión de enlace C-O). Las micrografías SEM mostraron cristales de estructura hexagonal muy bien definidas acordes con los resultados del análisis de rayos X. El análisis de composición elemental por EDX identificó los componentes del MOF en su totalidad.

- La preparación de los materiales compuestos se realizó por dos métodos: (1) incorporación de MOF por rotaevaporación y (2) síntesis directa del MOF sobre el carbón activado, siendo este último, el método que presentó la mejor dispersión del MOF en la superficie del CA sin obstruir los poros del mismo, además de presentar una buena estabilidad en medio acuoso.
- Los materiales compuestos se caracterizaron por FTIR, donde se identificaron tanto las bandas de adsorción características del MOF-235 como del carbón activado. De igual forma, mediante el análisis TGA de los materiales compuestos se identificaron en el rango de $100 - 700^\circ\text{C}$, un perfil térmico similar al obtenido en el MOF-235.
- Las micrografías SEM de los composites permitieron definir la metodología más adecuada de incorporación del MOF al carbón activado, identificando la relación óptima de CA:MOF de 10:1 que presentó una dispersión homogénea del MOF en la superficie del carbón activado sin obstruir los poros. También se pudo comprobar la estabilidad de los composites en un medio acuoso.
- Mediante el análisis TGA se estableció que el porcentaje de MOF-235 incorporado a los carbones activados fue: CA-1,5-MOF (7,55%) < CA-0,5-MOF (7,82%) < CA-1,0-MOF (10,43%) < CA-0,75-MOF (13,49%).
- El análisis por difracción de rayos X permitió determinar que los carbones activados son materiales amorfos y solo presentan dos planos gráfiticos. En cuanto al MOF-235, se identificó una estructura concordante con la fórmula $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4)_3(\text{DMF})_3][\text{FeCl}_4]\cdot(\text{H}_2\text{O})$, además de ello, se determinó el grupo espacial P63mc el cual corresponde a la estructura hexagonal, la cual fue corroborada por la propuesta de celda unitaria con lados de $4,5\ \mu\text{m}$. Los difractogramas de los composites evidenciaron la presencia de ambos materiales, con un desplazamiento en las señales del MOF puro con respecto al incorporado indicando un cambio en la estructura del MOF.

- Se estableció una metodología de detección de la concentración de la dimetilamina en fase acuosa mediante UV-visible a $\lambda = 323$ nm, empleando ninhidrina en medio básico, con un rango de detección de 0 a 500ppm de DMA.
- En general, los resultados cinéticos para los carbones activados, MOF-235 y materiales compuestos presentaron el mejor ajuste con los modelos de pseudo segundo orden y Elovich, indicando que la adsorción de DMA ocurre preferentemente por quimisorción en sitios heterogéneos de la superficie del adsorbente. Los composites presentaron el mismo comportamiento cinético que los carbones activados en el orden siguiente: CA-1,5-MOF > CA-1,0-MOF > CA-0,75-MOF > CA-0,5-MOF.
- Para una concentración inicial de 2000 ppm de DMA, las capacidades de adsorción de los composites se incrementó al doble con respecto a los valores obtenidos en los respectivos carbones activados precursores, lo cual indicaría el efecto sinérgico entre CA y MOF.
- La capacidad de adsorción para el mejor composite (CA-1,5-MOF) fue de 1011 mg.g^{-1} , que es un valor de remoción de DMA mucho mayor que los valores reportados por otros métodos: degradación fotocatalítica ($7,47 \text{ mg.g}^{-1}$) y por resinas de intercambio iónico ($138,9 \text{ mg.g}^{-1}$), a condiciones de ensayo similares.
- Los resultados experimentales de las isotermas de los carbones activados se correlacionaron mejor con los modelos de Langmuir y Redlich-Peterson, indicando que la adsorción de DMA se lleva a cabo en sitios activos equivalentes con distribución energéticamente homogénea.
- La capacidad de adsorción máxima del MOF-235 fue de 619 mg.g^{-1} , el modelamiento de los resultados experimentales indicaron un buen ajuste con el modelo de Langmuir ($R^2=0,9773$, $\chi^2=0,6044$), resultado que fue corroborado por el modelo de Redlich-Peterson el cual indico un valor de $\beta = 1,00$, con lo cual se pudo establecer que la adsorción de DMA en el MOF-235 se da en sitios activos homogéneos y equivalentes energéticamente.

V. RECOMENDACIONES

1. Seleccionar otro método de detección de aminos alternativo, si bien el método por UV-visible utilizado en esta investigación para la cuantificación de aminos generó buenos resultados, actualmente se emplean técnicas como cromatografía de intercambio iónico (IC) o la cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC-MC), técnicas que presentan un nivel de cuantificación más preciso pero que requiere un mayor costo de inversión.
2. Considerar el secado supercrítico con dióxido de carbono como método alternativo al secado de los composites (CA-MOF), por ser una técnica que permitiría extraer el DMF residual del MOF sin dañar la estructura.
3. Realizar pruebas de adsorción con distintas aminos para evaluar la capacidad de adsorción de los composites frente a otro adsorbato de composición similar.
4. Estudiar la viabilidad de efectuar la preparación de los materiales compuestos a una escala piloto, con el fin de poder implementar este nuevo material en el tratamiento de aguas residuales.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Van Agteren, M.H.; Keuning, S.; Janssen, D. B. (1998). *Handbook on Biodegradation and Biological Treatment of hazardous organic compounds*. Recuperado a partir de <http://www.springer.com/us/book/9780792349891>, [Diciembre 2015].
- [2] Mitch, W. A; Sedlak, D. L. (2002). Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from dimethylamine during chlorination. *Environmental science technology*, **36** (4), 588-595.
- [3] Andrzejewski, P., Kasprzyk-Hordern, B., Nawrocki, J. (2008). N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during ozonation of dimethylamine-containing waters. *Water Research*, **42** (4), 863-870.
- [4] Sharma, V.K. (2012). Kinetics and mechanism of formation and destruction of N-nitrosodimethylamine in water – A review. *Separation and Purification Technology*, **88**, 1-10.
- [5] OSHA Occupational Safety Health Administration. Chemical Sampling Information. N-Nitrosodimethylamine. [Diciembre 2015] https://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_258000.html.
- [6] Mitch, W. a., Sharp, J. O., Trussell, R. R., Valentine, R. L., Alvarez-Cohen, L., Sedlak, D. L. (2003). Nitrosodimethylamine (NDMA) as a Drinking Water Contaminant: A Review. *Environmental Engineering Science*, **20** (5), 389-404.
- [7] Helali, S., Puzenat, E., Perol, N., Safi, M. J., Guillard, C. (2011). Methylamine and dimethylamine photocatalytic degradation - Adsorption isotherms and kinetics. *Applied Catalysis A: General*, **402** (1), 201-207.
- [8] Hu, Q., Meng, Y., Sun, T., Mahmood, Q., Wu, D., Zhu, J., Lu, G. (2011). Kinetics and equilibrium adsorption studies of dimethylamine (DMA) onto ion-exchange resin. *Journal of Hazardous Materials*, **185** (2), 677-681.
- [9] Rodríguez-Reinoso, F.; Marsh, H. (2006). *Activated Carbon*. Great Britain: Elsevier Science Technology Books.
- [10] Chand, R.; Goyal, M. (2005). *Activated Carbon Adsorption*. USA: Taylor Francis Group.
- [11] Rowsell, J. L. C., Yaghi, O. M. (2004). Metal-organic frameworks: A new class of porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, **73** (1), 3-14.
- [12] Khan, N. A., Hasan, Z., Jhung, S. H. (2013). Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review. *Journal of Hazardous Materials*, **244**, 444-456.
- [13] Stock, N., Biswas, S. (2012). Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various. *Chemical Reviews*, **112**, 933-969.
- [14] Eddaoudi, M., Li, H., Yaghi, O. M. (2000). Highly porous and stable metal-organic frameworks: Structure design and sorption properties. *Journal of the American Chemical Society*, **122** (7), 1391-1397.

- [15] Doherty, C. M., Buso, D., Hill, A. J., Furukawa, S., Kitagawa, S., Falcaro, P. (2014). Using functional nano- and microparticles for the preparation of metal-organic framework composites with novel properties. *Accounts of Chemical Research*, **47(2)**, 396-405.
- [16] Ahmed, I., Jhung, S. H. (2014). Composites of metal-organic frameworks: Preparation and application in adsorption. *Materials Today*, **17(3)**, 136-146.
- [17] Yanyan, F.; Xiuping, Y. (2013). Metal-organic framework composites. *Progress in Chemistry*, **25 (2)**, 221-232.
- [18] Bandosz, T. J. (2006). *Activated carbon surfaces in environmental remediation*. Amsterdam, Netherlands: Elsevier-Academic Press.
- [19] Sliwińska-Bartkowiak, M., Drozdowski, H., Kempniński, M., Jażdżewska, M., Long, Y., Palmer, J. C., Gubbins, K. E. (2012). Structural analysis of water and carbon tetrachloride adsorbed in activated carbon fibres. *Physical chemistry chemical physics: PCCP*, **14 (19)**, 7145-7153.
- [20] White, R. J., Budarin, V., Luque, R., Clark, J. H., Macquarrie, D. J. (2009). Tuneable porous carbonaceous materials from renewable resources. *Chemical Society reviews*, **38 (12)**, 3401-3418.
- [21] Aygün, A., Yenisoý-Karakaş, S., Duman, I. (2003). Production of Granular Activated Carbon From Fruit Stones and Nutshells and Evaluation of Their Physical, Chemical and Adsorption Properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, **66 (2)**, 189-195.
- [22] Rodríguez-Reinoso, F. (1997). Activated carbon: structure, characterization, preparation and applications. En *Introduction to carbon technologies*.
- [23] Vicerrectorado de Investigación, PUCP. (2013). Poster de Presentación de Proyectos Interdisciplinarios. Recuperado a partir de: <http://vicerrectorado.pucp.edu.pe/investigacion/investiga-pucp-2013/interdisciplinarios/>. [Noviembre 2015].
- [24] Obregón, D. C. (2012). *Estudio comparativo de la capacidad de adsorción de cadmio utilizando carbones activados preparados a partir de semillas de Aguaje y de aceituna*. Tesis de Licenciatura de la Facultad de Ciencias e Ingeniería de la Pontificia Universidad Católica del Perú.
- [25] American Society for Testing and Materials, A. (2002). *Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke*. ASTM D3175.
- [26] American Society for Testing and Materials, A. (2003). *Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke*. ASTM D3173.
- [27] American Society for Testing and Materials, A. (2004). *Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke*. ASTM D3174.
- [28] American Society for Testing and Materials, A. (2007). *Standard Test Method for Acid-Insoluble Lignin in Wood*. ASTM D1106.
- [29] Ansari, R. (2009). Activated Charcoal: Preparation , characterization and Applications : A review article. *International Journal of ChemTech Research*, **1 (4)**, 859-864.

- [30] Ioannidou, O., Zabaniotou, A. (2007). Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **11 (9)**, 1966-2005.
- [31] Yaghi, O. M., Li, G., Li, H. (1995). Selective binding and removal of guests in a microporous metal–organic framework. *Nature*, **378**, 703-706.
- [32] Chui, S. S. (1999). A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n. *Science*, **283**, 1148-1150.
- [33] Adams, J.; Pendlebury, D. (2011). *Global research report materials science and technology*. Thomas Reuters. <http://sciencewatch.com/grr/materials-science-technology>. [Revisado: Diciembre 2015].
- [34] Gándara, F. (2012). Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, **108 (3)**, 190-196.
- [35] Yaghi, O. M., O’Keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M., Kim, J. (2003). Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, **423**, 705-714.
- [36] Huxford, R. C., Della Rocca, J., Lin, W. (2010). Metal-organic frameworks as potential drug carriers. *Current opinion in chemical biology*, **14 (2)**, 262-268.
- [37] Della Rocca, J., Liu, D., Lin, W. (2011). Nanoscale metal-organic frameworks for biomedical imaging and drug delivery. *Accounts of chemical research*, **44 (10)**, 957-968.
- [38] Furukawa, H., Cordova, K. E., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M. (2013). The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science* **341**.
- [39] Tranchemontagne, D. J., Mendoza-Cortés, J. L., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M. (2009). Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, **38 (5)**, 1257-1283.
- [40] Ciemnlonski, L. (2009). *Ligand Engineering for Metal-Organic Frameworks with Hydrogen Storage Capabilities*. Drexel, Philadelphia.
- [41] Férey, G., Mellot-Draznieks, C., Serre, C., Millange, F. (2005). Crystallized frameworks with giant pores: Are there limits to the possible? *Accounts of Chemical Research*, **38 (4)**, 217-225.
- [42] Monge, Á., Gándara, F., Gutiérrez-Puebla, E., Snejko, N. (2011). Lanthanide, Y and Sc MOFs: where amazing crystal structures meet outstanding material properties. *CrystEngComm*, **13 (16)**, 5031-5044.
- [43] Chen, B., Eddaoudi, M., Hyde, S. T., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M. (2001). Interwoven metal-organic framework on a periodic minimal surface with extra-large pores. *Science*, **291**, 1021-1023.
- [44] Férey, G. (2008). Hybrid porous solids: past, present, future. *Chemical Society reviews*, **37 (1)**, 191-214.
- [45] Qiu, S., Zhu, G. (2009). Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal–organic frameworks with multifunctional properties. *Coordination Chemistry Reviews*, **253**, 2891-2911.

- [46] Yilmaz, B., Trukhan, N., Müller, U. (2012). Industrial Outlook on Zeolites and Metal Organic Frameworks. *Chinese Journal of Catalysis*, **33 (1)**, 3-10.
- [47] Liang, W., D'Alessandro, D. M. (2013). Microwave-assisted solvothermal synthesis of zirconium oxide based metal-organic frameworks. *Chemical Communications*, **49**, 3706-3708.
- [48] Martinez Joaristi, A., Juan-Alcañiz, J., Serra-Crespo, P., Kapteijn, F., Gascon, J. (2012). Electrochemical Synthesis of Some Archetypical Zn²⁺, Cu²⁺, and Al³⁺ Metal Organic Frameworks. *Crystal Growth Design*, **12 (7)**, 3489-3498.
- [49] Beldon, P. J., Fábíán, L., Stein, R. S., Thirumurugan, A., Cheetham, A. K., Friščić, T. (2010). Rapid room-temperature synthesis of zeolitic imidazolate frameworks by using mechanochemistry. *Angewandte Chemie (International)*, **49 (50)**, 9640-9643.
- [50] Friščić, T., Halasz, I., Beldon, P. J., Belenguer, A. M., Adams, F., Kimber, S. A. J., Dinnebier, R. E. (2013). Real-time and in situ monitoring of mechanochemical milling reactions. *Nature chemistry*, **5 (1)**, 66-73.
- [51] Carson, C. G., Brown, A. J., Sholl, D. S., Nair, S. (2011). Sonochemical Synthesis and Characterization of Submicrometer Crystals of the Metal–Organic Framework Cu[(hfpbb)(H₂ hfpbb)_{0.5}]. *Crystal Growth Design*, **11 (10)**, 4505-4510.
- [52] Jung, D.W., Yang, D.A., Kim, J., Kim, J., Ahn, W.S. (2010). Facile synthesis of MOF-177 by a sonochemical method using 1-methyl-2-pyrrolidinone as a solvent. *Dalton Transactions*, **39 (11)**, 2883-2887.
- [53] Rabenau, A. (1985). The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*, **24 (12)**, 1026-1040.
- [54] Sun, M.; Bravo, F.; Beltrán, R.; Picasso, G.; Samanam, C. (2014). Síntesis, caracterización y aplicación de armazones metal orgánicos en la adsorción de dimetilamina. *Revista de la Sociedad de Química del Perú*, **80 (2)**, 85-96 .
- [55] Farha, O. K., Eryazici, I., Jeong, N. C., Hauser, B. G., Wilmer, C. E., Sarjeant, A. , Hupp, J. T. (2012). Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: Is the sky the limit? *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 15016-15021.
- [56] Farha, O. K., Hupp, J. T. (2010). Rational design, synthesis, purification, and activation of metal-organic framework materials. *Accounts of Chemical Research*, **43 (8)**, 1166-1175.
- [57] Silva, P., Vilela, S. M. F., Tome, J. P. C., Almeida Paz, F. A. (2015). Multifunctional metal-organic frameworks: from academia to industrial applications. *Chemical Society Reviews*. **44**, 6774-6803.
- [58] Horcajada, P., Serre, C., Vallet-Regí, M., Sebban, M., Taulelle, F., Férey, G. (2006). Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery. *Angewandte Chemie - International Edition*, **45**, 5974-5978.
- [59] McKinlay, A. C., Morris, R. E., Horcajada, P., Férey, G., Gref, R., Couvreur, P., Serre, C. (2010). BioMOFs: metal-organic frameworks for biological and medical applications. *Angewandte Chemie (International)*, **49**, 6260-6266.
- [60] Millward, A. R., Yaghi, O. M. (2005). Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature. *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 17998-17999.

- [61] Juan-Juan, J., Marco-Lozar, J. P., Suárez-García, F., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, a. (2010). A comparison of hydrogen storage in activated carbons and a metal-organic framework (MOF-5). *Carbon*, **48 (10)**, 2906-2909.
- [62] Wu, X., Bao, Z., Yuan, B., Wang, J., Sun, Y., Luo, H., Deng, S. (2013). Microwave synthesis and characterization of MOF-74 (M=Ni, Mg) for gas separation. *Microporous and Mesoporous Materials*, **180**, 114-122.
- [63] Li, J.-R., Kuppler, R. J., Zhou, H.-C. (2009). Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, **38 (5)**, 1477-1504.
- [64] Kreno, L. E., Leong, K., Farha, O. K., Allendorf, M., Van Duyne, R. P., Hupp, J. T. (2012). Metal-organic framework materials as chemical sensors. *Chemical reviews*, **112 (2)**, 1105-25.
- [65] Haque, E., Jun, J. W., Jhung, S. H. (2011). Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235). *Journal of Hazard Materials*, **185 (1)**, 507-511.
- [66] Anbia, M., Hoseini, V., Sheykhi, S. (2012). Sorption of methane, hydrogen and carbon dioxide on metal-organic framework, iron terephthalate (MOF-235). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **18 (3)**, 1149-1152.
- [67] Sudik, A. C., Côté, A. P., Yaghi, O. M. (2005). Metal-organic frameworks based on trigonal prismatic building blocks and the new «acs» topology. *Inorganic chemistry*, **44 (9)**, 2998-3000.
- [68] Zhu, Q.L., Xu, Q. (2014). Metal-organic framework composites. *Chemical Society reviews*, **43 (16)**, 5648-5512.
- [69] Xie, S., Hwang, J.-Y., Sun, X., Shi, S., Zhang, Z., Peng, Z., Zhai, Y. (2014). Percolative metal-organic framework/carbon composites for hydrogen storage. *Journal of Power Sources*, **253**, 132-137.
- [70] De Oliveira, C. A. F., Da Silva, F. F., Jimenez, G. C., Da S. Neto, J. F., De Souza, D. M. B., De Souza, I. A., Júnior, S. A. (2013). MOF@activated carbon: a new material for adsorption of aldicarb in biological systems. *Chemical Communications*, **49**, 6486-6488.
- [71] Rouquerol, F.; Rouquerol, L. and Sing, K. (1999). *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. USA, San Diego: Academic Press.
- [72] Laidler, K. (1997). *Fisicoquímica*. México, D.F: Compañía Editorial Continental.
- [73] Gupta, V. K., Ali, I., Saleh, T. A., Nayak, A., Agarwal, S. (2012). Chemical treatment technologies for waste-water recycling—an overview. *RSC Advances*, **2 (16)**, 6380-6388.
- [74] Ali, I., Asim, M., Khan, T. A. (2012). Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of environmental management*, **113**, 170-183.
- [75] Moreno-Castilla, C. (2004). Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, **42 (1)**, 83-94.
- [76] Çeçen, F. and Aktaş, O. (2012). *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment*. Singapore: Wiley-VCH.

- [77] Hameed, B. H., Mahmoud, D. K., Ahmad, A. L. (2008). Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (Cocos nucifera) bunch waste. *Journal of Hazardous Materials*, **158** (1), 65-72.
- [78] Ho, Y. S., McKay, G. (1999). The sorption of lead(II) ions on peat. *Water Research*, **33** (2), 578-584.
- [79] Ho, Y. S., McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, **34** (5), 451-465.
- [80] Walter J. Weber and J. Carrell Morris. (1963). Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, **89** (2), 31-60.
- [81] Kalavathy, M. H., Karthikeyan, T., Rajgopal, S., Miranda, L. R. (2005). Kinetic and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H₃PO₄-activated rubber wood sawdust. *Journal of Colloid and Interface Science*, **292** (2), 354-362.
- [82] Cheung, C., Porter, J., McKay, G. (2001). Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water Research*, **35** (3), 605-612.
- [83] Chen, S., Yue, Q., Gao, B., Xu, X. (2010). Equilibrium and kinetic adsorption study of the adsorptive removal of Cr(VI) using modified wheat residue. *Journal of Colloid and Interface Science*, **349** (1), 256-264.
- [84] Foo, K. Y., Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, **156** (1), 2-10.
- [85] Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V., Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, **22** (2), 249-275.
- [86] International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC. (1982). Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure Appl. Chem.*, **54** (11), 2201-2218. Recuperado a partir de <http://pac.iupac.org/publications/pac/pdf/1982/pdf/5411x2201.pdf> [Diciembre 2015].
- [87] Giles, C.H. and Smith, D. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm: I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, **47** (3), 755-765.
- [88] Weber, T. W., Chakravorti, R. K. (1974). Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE Journal*, **20** (2), 228-238.
- [89] Dada, A. ., Olalekan, A. ., Olatunya, A. ., Dada, O. (2012). Langmuir , Freundlich , Temkin and Dubinin – Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, **3** (1), 38-45.
- [90] Al-Othman, Z. A., Ali, R., Naushad, M. (2012). Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, **184**, 238-247.
- [91] Liu, Y., Liu, Y.-J. (2008). Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology*, **61** (3), 229-242.

- [92] Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., Hameed, B. H. (2009). Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, **164** (2), 473-482.
- [93] Wu, F.C., Liu, B.L., Wu, K.T., Tseng, R.L. (2010). A new linear form analysis of Redlich–Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes. *Chemical Engineering Journal*, **162** (1), 21-27.
- [94] Hamdaoui, O., Naffrechoux, E. (2007). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*, **147** (1), 381-394.
- [95] Millipore, Merck. (2014). Ficha de Datos de Seguridad de la dimetilamina en solución al 40% en agua. Recuperado a partir de http://www.merckmillipore.com/PE/es/product/Dimetilamina,MDA_CHEM-822033 [Diciembre 2015].
- [96] Dikshith, T. S. S. (2011). *Handbook of Chemicals and Safety*. USA: CRC Press, Taylor Francis Group.
- [97] Friedman, M. (2004). Applications of the ninhydrin reaction for analysis of amino acids, peptides, and proteins to agricultural and biomedical sciences. *Journal of agricultural and food chemistry*, **52** (3), 385-406.
- [98] Proyecto DGI 2013-0016. (2015). Informe del proyecto: *Síntesis de un nuevo material compuesto a base de armazones metal orgánicos soportados en carbones activados a ser empleado como material adsorbente de dimetilamina*.
- [99] Kaiser, E., Colescott, R. L., Bossinger, C. D., Cook, P. I. (1970). Color test for detection of free terminal amino groups in the solid-phase synthesis of peptides. *Analytical Biochemistry*, **34** (2), 595-598.
- [100] Goertzen, S. L., Thériault, K. D., Oickle, A. M., Tarasuk, A. C., Andreas, H. a. (2010). Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. *Carbon*, **48** (4), 1252-1261.
- [101] Babić, B. M., Milonjić, S. K., Polovina, M. J., Kaludierović, B. V. (1999). Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. *Carbon*, **37** (3), 477-481.
- [102] Fiol, N., Villaescusa, I. (2009). Determination of sorbent point zero charge: Usefulness in sorption studies. *Environmental Chemistry Letters*, **7** (1), 79-84.
- [103] Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., Thommes, M. (2004). *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density, Chapter 16*. Dordrecht: Springer Netherlands.
- [104] Molina-Sabio, M., RodRíguez-Reinoso, F., Caturla, F., Sellés, M. J. (1995). Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. *Carbon*, **33** (8), 1105-1113.
- [105] Lim, W. C., Srinivasakannan, C., Balasubramanian, N. (2010). Activation of palm shells by phosphoric acid impregnation for high yielding activated carbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **88** (2), 181-186.

- [106] McGuire, C. V., Forgan, R. S. (2015). The surface chemistry of metal-organic frameworks. *Chemical communications*, **51**, 5199-217.
- [107] Petit, C., Bandoz, T. J. (2009). MOF-graphite oxide nanocomposites: surface characterization and evaluation as adsorbents of ammonia. *Journal of Materials Chemistry*, **19**, 6521-6528.
- [108] Somayajulu Rallapalli, P.B.; Manoj, C.R.; Dinesh, V.P.; Prasanth, K.P.; Rajesh, S.S.; Hari, C. B. (2013). Activated carbon@ MIL-101 (Cr): a potential metal-organic framework composite material for hydrogen storage. *International Journal of Energy Research*, **37**, 746-753.
- [109] Petit, C., Bandoz, T. J. (2015). Engineering the surface of a new class of adsorbents: metal-organic framework/graphite oxide composites. *Journal of Colloid and Interface Science*, **447**, 139-151.
- [110] Yang, Y., Ge, L., Rudolph, V., Zhu, Z. (2014a). In situ synthesis of zeolitic imidazolate frameworks/carbon nanotube composites with enhanced CO₂ adsorption. *Dalton Transactions*, **43**, 7028-7036.
- [111] Liu, Q.S., Zheng, T., Wang, P., Guo, L. (2010). Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation. *Industrial Crops and Products*, **31(2)**, 233-238.
- [112] Puziy, A. M., Poddubnaya, O. I., Martínez-Alonso, A., Suárez-García, F., Tascón, J. M. (2002). Synthetic carbons activated with phosphoric acid II. Porous structure. *Carbon*, **40(9)**, 1507-1519.
- [113] Puziy, A. M., Poddubnaya, O. I., Martínez-Alonso, A., Suárez-García, F., Tascón, J. M. D. (2005). Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin. *Carbon*, **43(14)**, 2857-2868.
- [114] Puziy, A. M., Poddubnaya, O. I., Socha, R. P., Gurgul, J., Wisniewski, M. (2008). XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons. *Carbon*, **46(15)**, 2113-2123.
- [115] Pezoti, O., Cazetta, A. L., Souza, I. P. a F., Bedin, K. C., Martins, A. C., Silva, T. L., Almeida, V. C. (2014). Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl₂-activated carbon produced from buriti shells (*Mauritia flexuosa* L.). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20**, 4401-4407.
- [116] Guo, Y., Rockstraw, D. A. (2007). Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation. *Bioresource Technology*, **98**, 1513-1521.
- [117] Reffas, A., Bernardet, V., David, B., Reinert, L., Lehocine, M. B., Dubois, M., Duclaux, L. (2010). Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. *Journal of Hazardous Materials*, **175**, 779-788.
- [118] Fonseca-Correa, R., Giraldo, L., Moreno-Piraján, J. C. (2013). Trivalent chromium removal from aqueous solution with physically and chemically modified corncob waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **101**, 132-141.
- [119] Okhovat, A., Ahmadpour, A., Ahmadpour, F., Khaki Yadegar, Z. (2012). Pore Size Distribution Analysis of Coal-Based Activated Carbons: Investigating the Effects of Activating Agent and Chemical Ratio. *ISRN Chemical Engineering*, **2012**, 1-10.

- [120] Sych, N. V., Trofymenko, S. I., Poddubnaya, O. I., Tsyba, M. M., Sapsay, V. I., Klymchuk, D. O., Puziy, A. M. (2012). Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid activated carbon from corncob. *Applied Surface Science*, **261**, 75-82.
- [121] Mondloch, J. E., Karagiari, O., Farha, O. K., Hupp, J. T. (2013). Activation of metal-organic framework materials. *CrystEngComm*, **15**, 9258.
- [122] Yang, Y., Ge, L., Rudolph, V., Zhu, Z. (2014). In situ synthesis of zeolitic imidazolate frameworks/carbon nanotube composites with enhanced CO₂ adsorption. *Dalton Transactions*, **43**, 7028-7036.
- [123] Tangjuank, S., Insuk, N., Udeye, V., Tontrakoon, J. (2009). Chromium (III) sorption from aqueous solutions using activated carbon prepared from cashew nut shells. *International Journal of Physical Sciences*, **4 (8)**, 412-417.
- [124] Bottani, E.; Tascón, J. M. D. (2008). *Adsorption by carbons*. Amsterdam: Elsevier Science & Technology Books.
- [125] Nelson, A. P., Farha, O. K., Mulfort, K. L., Hupp, J. T. (2009). Supercritical processing as a route to high internal surface areas and permanent microporosity in metal-organic framework materials. *Journal of the American Chemical Society*, **131 (2)**, 458-460.
- [126] Kim, J., Kim, D. O., Kim, D. W., Sagong, K. (2013). Synthesis of MOF having hydroxyl functional side groups and optimization of activation process for the maximization of its BET surface area. *Journal of Solid State Chemistry*, **197**, 261-265.