



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

Unidad Mérida

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA**

**“Influencia del solvente en la impregnación de sales higroscópicas en  
el MOF MIL-101(Cr)”**

TESIS

Que presenta

**Gregorio Francisco Jiménez Laines**

Para obtener el grado de

**Maestro en Ciencias**

en

**Fisicoquímica**

Director de Tesis:

**Dr. Geonel Rodríguez Gattorno**

Mérida, Yucatán, México

Agosto de 2020

## **Créditos Institucionales**

*Al Centro de Investigación y Estudios Avanzados (CINVESTAV) Unidad Mérida, personal docente y administrativo por concederme la oportunidad de una formación académica sólida en el área de las ciencias.*

*Agradecimientos al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el financiamiento económico concedido durante el periodo 2018-2020 para la obtención del grado académico.*

*Los análisis fueron realizados en el Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales, Cinvestav-IPN; financiado por los proyectos FOMIX-Yucatán 2008-108160, CONACYT LAB-2009-01-123913, 292692, 294643, 188345 y 204822. Se agradece a la Dra. Patricia Quintana por el acceso a LANNBIO y al M.C. Daniel Aguilar Treviño por la obtención de los difractogramas.*

## **Agradecimientos**

*Al Dr. Geonel Rodríguez Gattorno por aceptarme y guiarme al realizar el presente proyecto de tesis. Su confianza, conocimiento, accesibilidad y paciencia hicieron de mí una persona más formal en el ámbito de la investigación científica, siendo un ejemplo que seguir sobre cómo debe ser un profesional de la ciencia, pero aún más importante, una gran persona.*

*A la Dra. Wendy Padrón y a la Dra. Nidia García por su disponibilidad y valioso asesoramiento dentro del laboratorio, sin el cual no habría sido posible realizar de manera correcta el desarrollo experimental.*

*A la Dra. Patricia Quintana Owen y al Dr. Juan José Alvarado Gil por sus comentarios y contribuciones para mejorar la presentación de esta tesis.*

*A mis amigos en especial a Carlos López, Silvana Silva, Jair García, Raúl Pareja, Alan Quintal, Luis Jiménez y Gabriela Castillo.*

*A mis padres Sr. Ramón Antonio Jiménez Canepa y la Sra. Francisca Laines Magaña y hermanos, no hay palabras para describir todo el apoyo. GRACIAS.*

**GRACIAS TOTALES**

## Resumen

Disponer de agua limpia, recursos energéticos necesarios y la búsqueda de soluciones a problemas ambientales son bien reconocidos entre los principales desafíos globales confrontados por la humanidad. Científicos y personal en el área de desarrollos tecnológicos están dedicando grandes esfuerzos en la investigación de nuevos materiales que cubren los requerimientos en diferentes áreas con la finalidad de encontrar soluciones a estos problemas. Entre los materiales más prometedores, los enrejados organometálicos (*Metal-Organic Frameworks*, MOFs) han surgido debido a su diversa variedad estructural y posibilidades de diseño. El tamaño, la geometría, y la naturaleza química de la porosidad permanente en los materiales MOFs proporcionan condiciones únicas para aplicaciones tales como separación de gases, absorción, catálisis y fotocatalisis. En el presente trabajo, se propuso la obtención y caracterización de nuevos componentes híbridos basados en el confinamiento de sales higroscópicas dentro de la estructura mesoporosa de un MOF en el cual el objetivo está centrado en desentrañar propiedades fisicoquímicas fundamentales que resultarán de los efectos sinérgicos en las interacciones anfitrión-huésped. Como un MOF modelo, se usó el MIL-101(Cr) obtenido a través de síntesis hidrotermal asistida por microondas, la cual después del proceso de activación fue impregnada en diferentes soluciones salinas. Los compuestos fueron caracterizados por DSC, XRPD y absorción de gases. Nuestros resultados muestran que la efectividad de la impregnación depende de las propiedades dieléctricas y viscosidad del solvente empleado como vehículo de difusión de la sal. Estos resultados aportan nuevas piezas de conocimiento en la búsqueda de materiales eficientes en la investigación de captura de agua.

## **Abstract**

Clean water, energy resources, and environmental issues are now well recognized among the top main global challenges confronted by humanity. Scientifics and technologists are dedicating great efforts in the research of new materials that fulfill the requirements in different areas in order to find solutions to these problems. Among the most promising materials, Metal-Organic Frameworks (MOFs) have emerged due to their diverse structural variety and design possibilities. The size, geometry, and chemical nature of the permanent porosity in MOFs materials bring unique conditions for applications such as gas separation, absorption, catalysis, and photocatalysis. In the present work, it is proposed the synthesis and characterization of novel hybrid composites based on the confinement of hygroscopic salts within the mesoporous structure of a MOF, in which the aim is focused on unraveling fundamental physicochemical properties that will result from the host-guest interaction synergistic effects. As a model MOF, we used MIL-101(Cr) obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis that was impregnated after activation in different salt solutions. The composites were characterized by DSC, XRPD, and gas absorption. Our results showed that the impregnation effectiveness depends on the dielectric properties of the solvent used as a vehicle of the salt. These results can provide new pieces of knowledge in finding efficient materials in the water harvesting research.

# Índice

Créditos Institucionales .....	i
Resumen .....	iii
Abstract .....	iv
Lista de abreviaturas.....	vii
Índice de tablas.....	viii
Índice de Figuras .....	ix
1.- Introducción .....	1
2.- Antecedentes .....	3
2. 1. Materiales desecantes.....	3
2. 2. Materiales sorbentes sólidos y sus aplicaciones.....	4
2. 2. 1. Propiedades de algunas estructuras porosas: Zeolitas, Gel de Sílice y Aluminofosfatos .....	5
2. 2. 2. Enrejados Organometálicos ( <i>Metal Organic Frameworks</i> ) .....	6
2. 2. 3. Métodos sintéticos de MOFs.....	9
2. 3. Compuestos “Sal en Matriz Porosa” (CSMP).....	14
2. 4. Propiedades fisicoquímicas de los solventes Etanol, n-Butanol y Agua.....	16
2. 4. 1. Constante dieléctrica y momento dipolar .....	16
Objetivos: .....	20
3.- Parte experimental .....	21
3. 1. Síntesis del MOF MIL-101(Cr) mediante el método hidrotermal asistido por microondas .....	21
3. 2. Síntesis de los compuestos “Sal en Matriz Porosa” .....	22
3. 3. Caracterización de los CSMP mediante XRPD, SEM-EDS, DSC y BET .....	24

3. 3. 1. Caracterización mediante difracción de Rayos X de Polvo. ....	24
3. 3. 2. Caracterización mediante SEM-EDS .....	25
3. 3. 3. Caracterización por Calorimetría Diferencial de Barrido .....	25
3. 3. 4. Adsorción de Gases.....	25
4.- Resultados .....	26
4. 1. Resultados de caracterización mediante Rayos “X” .....	26
4. 2. Resultados de caracterización mediante SEM-EDS.....	30
4. 3. Resultados de caracterización mediante Calorimetría Diferencial de Barrido.....	32
4. 4. Resultados de la caracterización mediante Adsorción de Gases.....	35
4. 5. Análisis de resultados.....	40
5.- Conclusiones .....	43
6.- Referencias bibliográficas.....	44
Apéndice A: Curvas de flujos de calor total, no reversible y reversible .....	48
Apéndice B: Isotermas de adsorción.....	53

## **Lista de abreviaturas**

BET: Siglas para el método de caracterización y análisis de superficies desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller.

ButOH: n-Butanol

CSMP: Compuesto “Sal en Matriz Porosa”

DMF: N, N'-dimetilformamida

DSC: Calorimetría diferencial de barrido

EtOH: Etanol

MIL: Siglas para Material of Institut Lavoisier

MOF: Siglas en inglés para Enrejados organometálicos (Metal Organic Framework)

SEM-EDS: Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de rayos X de energía dispersa

SSA: Sorbente selectivo de agua

TGA: Termogravimetría

XRPD: Siglas en inglés para Difracción de rayos “X” en polvo (X-Ray Powder Diffraction)



## Índice de tablas

<b>Tabla 1.</b> Clasificación de algunos MOFs de acuerdo con su porosidad y su dinámica estructural .....	7
<b>Tabla 2.</b> Parámetros de síntesis de MOFs mediante método hidrotermal y solvotermal .....	11
<b>Tabla 3.</b> Recopilación de algunas propiedades fisicoquímicas del n-butanol, etanol y agua .....	19
<b>Tabla 4.</b> Porcentaje masa del <b>LiCl@MOF</b> en los CSMP (P1, P2 y P3 corresponden a diferentes puntos de medición en diferentes campos de observación de la muestra) .....	31
<b>Tabla 5.</b> Porcentaje masa del <b>CaCl<sub>2</sub>@MOF</b> en los CSMP (P1, P2 y P3 corresponden a diferentes puntos de medición en diferentes campos de observación de la muestra) .....	32
<b>Tabla 6.</b> Porcentaje masa del <b>LiBr@MOF</b> en los CSMP (P1, P2 y P3 corresponden a diferentes puntos de medición en diferentes campos de observación de la muestra) .....	32
<b>Tabla 7.</b> Medidas de DSC de los compuestos “Sal en Matriz Porosa” y MIL-101(Cr) puro .....	34
<b>Tabla 8.</b> Áreas superficiales y volumen total de poro del MIL-101(Cr) y los CSMP .....	37
<b>Tabla 9.</b> Comparación porcentaje masa de sal, cambios en el área superficial y volumen total de poro .....	41
<b>Tabla 10.</b> Porcentaje masa del LiBr en el CSMP usando n-butanol como solvente a 80°C .....	42

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b> Bloques de construcción del MOF MIL-101(Cr). Las ventanas de apertura a) pentagonal y b) hexagonal correspondientes a los enrejados de c) $\sim 29 \text{ \AA}$ y d) $\sim 34 \text{ \AA}$ .....	9
<b>Figura 2.</b> Reactor de autoclave: 1) Capa de acero inoxidable, 2) Solvente, 3) Taza de teflón, 4) Tapa de acero inoxidable y 5) Disco de ruptura .....	10
<b>Figura 3.</b> Calentamiento convencional. Calentamiento por microondas .....	13
<b>Figura 4.</b> Mecanismo de calentamiento por rotación dipolar .....	13
<b>Figura 5.</b> Isotermas de adsorción de agua del MOF UiO-66, CSMP y $\text{CaCl}_2$ .....	14
<b>Figura 6.</b> Momento dipolar resultante de la molécula de a) agua, b) amoníaco, c) tetracloruro de carbono, d) clorometano, e) acetona .....	18
<b>Figura 7.</b> Izquierda a derecha: solución de mezcla de reactivos, dispersión del producto al término de la reacción, MOF recuperado sin lavar .....	22
<b>Figura 8.</b> MOF MIL-101(Cr) pulverizado .....	23
<b>Figura 9.</b> Difractograma del MIL-101(Cr) teórico y difractograma del MIL-101(Cr) sintetizado .....	26
<b>Figura 10.</b> Difractograma en el rango de bajo ángulo (Low Angle) del MIL-101(Cr) sintetizado .....	27
<b>Figura 11.</b> Difractogramas en modo de bajo ángulo del MIL-101(Cr) sintetizado sin sal (negro), MOF/ $\text{CaCl}_2$ /ButOH (rojo), MOF/ $\text{CaCl}_2$ /EtOH (azul) y MOF/ $\text{CaCl}_2$ / $\text{H}_2\text{O}$ (verde). Las estructuras a la derecha corresponden a la distribución de poros medianos y grandes del MOF y su correlación con los planos más afectados en intensidad .....	28

<b>Figura 12.</b> Líneas de fondo de difractogramas (componente dispersiva) en el rango de bajo ángulo (Low Angle) del MIL-101(Cr) sintetizado (negro), MOF/CaCl <sub>2</sub> /ButOH (rojo), MOF/CaCl <sub>2</sub> /EtOH (azul) y MOF/CaCl <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O (verde) .....	30
<b>Figura 13.</b> Izquierda: MOF MIL-101(Cr) puro. Derecha: CSMP MOF/LiBr/ButOH .....	31
<b>Figura 14.</b> Curva de calor no reversible del MOF MIL-101(Cr) .....	33
<b>Figura 15.</b> Curva de calorimétrica del compuesto MIL-101(Cr)/LiBr/EtOH .....	34
<b>Figura 16.</b> Isoterma de adsorción del MOF MIL-101(Cr) .....	35
<b>Figura 17.</b> Isoterma de adsorción del compuesto MIL-101(Cr)/LiBr/EtOH .....	36
<b>Figura 18.</b> Distribución de tamaño de poro de los CSMP impregnados con butanol .....	38
<b>Figura 19.</b> Distribución de tamaño de poro de los CSMP impregnados con etanol .....	39
<b>Figura 20.</b> Distribución de tamaño de poro de los CSMP impregnados con agua .....	39



## 1.- Introducción

El desarrollo de materiales capaces de adsorber humedad, y con ello útiles para almacenar energía, ha sido de interés durante los últimos años debido a la necesidad de hacer uso de energías alternativas. Las nuevas tecnologías que utilizan estos materiales sorbentes están enfocadas al aprovechamiento de las fuentes de calor de baja temperatura (calor industrial residual o energía solar), capaces de impulsar procesos tales como bombas de calor, aires acondicionados, etc., disminuyendo la demanda en el consumo de energía eléctrica y siendo ambientalmente amigables ya que pueden usar fluidos de trabajo no tóxicos tales como agua o etanol [1]. Sin embargo, los sorbentes sólidos no tienen por sí solos una eficiencia suficientemente alta para hacer competencia con las tecnologías convencionales, por ello han surgido nuevas especies de sorbentes híbridos llamados compuestos “Sal en Matriz Porosa” (CSMP) o sorbentes selectivos de agua, en la cual existe una sinergia entre las propiedades del sólido y de una sal higroscópica, mejorando la captura de agua específica del material híbrido en comparación del sorbente sólido puro.

Existen un gran avance en el desarrollo de los CSMP, en el cual los dos principales parámetros a considerar para obtener un compuesto con propiedades específicas, en un rango de presión y temperatura, son i) la naturaleza porosa del sorbente sólido (zeolitas, gel de sílice, aluminofosfatos, etc.) y ii) la sal higroscópica (LiCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, etc.). La combinación de cada uno de estos parámetros genera un compuesto híbrido con diferentes propiedades fisicoquímicas tales como entalpías de adsorción, equilibrio vapor de agua-CSMP y cantidad de agua capturada.

En el presente trabajo se explora la influencia del uso de diferentes solventes (n-butanol, etanol y agua) en el proceso de inclusión de compuestos salinos higroscópicos en los mesoporos de un enrejado metal orgánico (MOF por sus siglas en inglés) conocido como MOF MIL-101(Cr) (el acrónimo MIL se refiere a las siglas de: *Materials of Institut Lavoisier* y Cr es el metal). Se espera que las constantes dieléctricas y momentos dipolares de cada solvente modulen la interacción entre el solvente y los poros del MOF impactando la cantidad de sal impregnada dentro de los poros del MOF durante los procesos de infiltración al sumergirlo en soluciones con una concentración fija de sal.

La metodología incluye la preparación del MOF MIL-101(Cr) mediante síntesis asistida por microondas y su posterior activación. El MOF activado fue impregnado con diferentes soluciones salinas. Los productos con las sales confinadas en el MOF fueron caracterizados por métodos tales como Difracción de Rayos X en Polvo (XRPD), Calorimetría Diferencial de Barrido, Análisis Micro Elemental por SEM-EDS y Adsorción de Gases (N<sub>2</sub>) para obtener el área superficial mediante el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET), y volumen de poro por el método Barrett, Joyner y Halenda (BJH).

## **2.- Antecedentes**

### **2. 1. Materiales desecantes.**

Uno de los desafíos más importantes al que se enfrenta la humanidad hoy en día está relacionado con la escasez de agua, especialmente en las zonas remotas desérticas [2]. La recolección de agua del aire se ha propuesto como una solución potencial, y podría ser implementada por condensación de vapor de agua si el aire se enfría por debajo de su punto de rocío; sin embargo, esto sería un proceso que consume mucha energía. Otra posible ruta para la recolección de agua es la ad/ab-sorción en materiales desecantes; la recuperación del agua se puede hacer más tarde por desorción utilizando energía solar y condensación a temperatura ambiente.

Idealmente, un sistema de captación de agua debe funcionar con un material que pueda adsorber y liberar agua con requerimientos energéticos mínimos y que funcione con fuentes de energía de bajo grado (uso de calor a temperaturas relativamente bajas), como la luz solar, con la finalidad de permitir potencialmente su implementación en los hogares, especialmente aquellos localizados en regiones soleadas [3]. El principio de operación básica consiste en hacer circular aire frío y húmedo a través del material adsorbente [4] (desecante), usualmente por la noche. Cuando el desecante ha capturado suficiente humedad, es encerrado herméticamente en un espacio pequeño y se calienta para forzar al agua a evaporarse nuevamente. El aire cargado de humedad es enfriado a temperatura ambiente para condensar el agua, y el desecante está listo para ser usado de nuevo. El problema es que los desecantes convencionales dejan de funcionar a humedades relativas bajas, requieren una alta temperatura de regeneración, o ambas cosas, por ejemplo, el gel de sílice no adsorbe más agua cuando la humedad relativa se encuentra por debajo de 40 %, y debe ser calentada a alrededor de 120 °C para extraer el agua adsorbida. Otros materiales convencionales pueden superar una de estas limitaciones u otras, pero difícilmente ambas a la vez.

En tales aplicaciones de captación de agua, tres criterios destacan en el diseño de un material poroso viable. Primero, el llenado de poro o condensación del agua dentro de los poros del sólido debe ocurrir a una baja presión relativa (humedad relativa) y presentar un comportamiento de adsorción abrupto [5]. El segundo criterio es la alta capacidad de adsorción de agua para una liberación de agua, incluyendo procesos fáciles adsorción/desorción con buena eficiencia energética, y tercero, un alto rendimiento cíclico y estabilidad acuosa del material son requeridos.

El diseño de sales higroscópicas mixtas permitiría lograr sistemas ideales, sin embargo, la formación de soluciones en el proceso de absorción convierte a estas sales en un líquido corrosivo tecnológicamente difícil de manejar. De todo lo anterior surge la necesidad de diseñar y estudiar materiales porosos compuestos donde el comportamiento de adsorción de agua cumpla con estos tres requerimientos.

Vale la pena mencionar que cuando se confina al agua en sistemas nanocapilares o mesoporos las moléculas tienden a reordenarse cambiando las interacciones y se comportan de una manera muy inusual [6, 7]; por ejemplo, se ha demostrado experimentalmente que el agua confinada no puede congelarse incluso a una temperatura tan baja como 173 K [8], su velocidad de flujo supera los valores calculados a partir de modelos de hidrodinámica continua en más de tres órdenes de magnitud, y la constante dieléctrica disminuye casi lineal con el tamaño de las dimensiones de confinamiento [9]. La densidad del agua dentro de un mesoporo dependerá del carácter hidrófilo local, la presión interna, el tamaño y el gradiente de densidad de electrones a lo largo del poro. Todos estos factores apenas se empiezan a estudiar para entender los cambios que sufre el agua confinada a nivel nanométrico.

## **2. 2. Materiales sorbentes sólidos y sus aplicaciones**

Los sorbentes son materiales insolubles o mezclas de materiales usados para recuperar fluidos (líquidos o gases) a través de un mecanismo de adsorción, absorción, o ambos. Los absorbentes son materiales que recogen y retienen fluidos distribuido a través de su estructura molecular. Los adsorbentes son materiales insolubles que son recubiertos por un fluido sobre su superficie, incluyendo poros y capilares. Los sorbentes pueden ser clasificados en tres categorías básicas: orgánico natural, inorgánico natural, y sintético [10].

Diversas aplicaciones de sorbentes sólidos han sido reportados en la literatura tales como limpieza de derrames de petróleo [11], industria farmacéutica removiendo tintes de muestras alimenticias, muestreo por “espacio de cabeza” en la técnica de cromatografía de gases para compuestos volátiles como sabores y fragancias [12], absorción de gases tales como dióxido de carbono [13] e hidrógeno [14].

La captura del vapor de agua presente en el aire sigue siendo un campo de investigación activo debido al desarrollo de sorbentes capaces de aumentar su capacidad de absorción a baja humedad



relativa y su regeneración a bajas temperaturas. Algunos sorbentes sólidos comunes para la captura de humedad zeolitas, gel de sílice, aluminofosfatos y recientemente los MOFs.

### **2. 2. 1. Propiedades de algunas estructuras porosas: Zeolitas, Gel de Sílice y Aluminofosfatos**

Las zeolitas son aluminosilicatos de metales alcalinos o alcalino-terrosos predominantemente de sodio y calcio [15], las cuales presentan características relevantes tales como estructura microporosa que le confiere propiedades adsorbentes y una gran capacidad de intercambio catiónico debido a un desequilibrio de cargas que es función de la relación Si y Al [16]. La naturaleza cristalina del enrejado asegura que la apertura de poros es uniforme a través del cristal y puede distinguir fácilmente moléculas con diferencias dimensionales menores a 1 Å, dando lugar a la denominación de tamiz molecular [17].

Algunas aplicaciones de las zeolitas se presentan en agricultura, como intercambiador iónico en purificación de agua, tamiz molecular para producir oxígeno puro y catalizador en la industria química [18], reacciones fotoquímicas, separación de gases y aplicaciones médicas [17]. Son capaces de adsorber grandes cantidades de gases, que van desde vapor de agua y amoníaco hasta óxidos de carbono y freones. Adsorben grandes cantidades de vapor de agua a temperatura ambiente incluso a bajas presiones parciales [19], regenerando el material puro seco a elevadas temperaturas que pueden ir desde 200 a 600 °C [20].

El gel de sílice es una forma amorfa micro y meso-porosa del dióxido de silicio cuyos poros pueden contener agua y otros líquidos o puede ser llenado por gas. Es de aspecto cristalino, poroso, inerte, no tóxico e inodoro y puede diferenciar la absorción de diferentes moléculas actuando también como un absorbente selectivo. Es un producto que se puede regenerar una vez saturado si se somete a una temperatura de entre 120-180 °C, desprendiendo la humedad absorbida, por lo que puede reutilizarse sin afectar la capacidad de absorción, la cual sólo se verá afectada por los contaminantes que posea el fluido absorbido [21].

El área superficial específica del gel de sílice ( $\sim 800\text{m}^2/\text{g}$ ) le permite capturar humedad mediante adsorción sobre la superficie de sus numerosos poros antes que por absorción dentro del bulto del gel. Sus principales usos son como desecante, en cromatografía como fase estacionaria, filtración de agua e indicador de humedad [22]. El gel de sílice puede ser usado para procesar gases que

contienen derivados del azufre (ácido sulfhídrico, mercaptanos, sulfuros y disulfuros), pero no materiales alcalinos tales como hidróxido de sodio y amoníaco. Es típicamente usado en unidades de pretratamiento de gases de alimentación para remover trazas de hidrocarburos pesados y agua [23].

Aluminofosfatos son sólidos cristalinos o amorfos, contruidos de tetraedros  $PO_4$  y poliedros  $AlO_x$ , con  $x = 4, 5$  o  $6$ . Los minerales aluminofosfatos son mucho más raros que los aluminosilicatos debido a que el fósforo es menos abundante en la corteza terrestre. Los nuevos tamices moleculares de aluminofosfatos, designados como AIPOs, son contruidos alternando los poliedros de aluminio y tetraedros de fósforo conectados a través de átomos de oxígeno [24]. Algunas aplicaciones de los AIPOs son adsorción, catálisis [25] y en la química anfitrión-huésped [26].

### **2. 2. 2. Enrejados Organometálicos (*Metal Organic Frameworks*)**

Los enrejados organometálicos (*Metal Organic Framework*, MOF), son estructuras tridimensionales contruidas a partir de centros o motivos (clústeres) inorgánicos (ej: ion metálico central) y moléculas orgánicas (generalmente multifuncionales) que actúan como ligantes unidos por enlaces fuertes. Conceptualmente, no difieren de los sólidos inorgánicos porosos clásicos ya que ambos esqueletos pueden ser descritos por la asociación de Unidades Secundarias de Construcción (USC) [27].

Los MOFs pueden ser diseñados a partir de diferentes Unidades Secundarias de Construcción variando el metal que está en el clúster y también por la diversidad de ligantes orgánicos tales como el ácido dicarboxílico [28] o el ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico [29].

Aplicaciones únicas pueden surgir al aprovechar el componente metálico y/o su interacción con las moléculas huéspedes para diseñar materiales con propiedades fisicoquímicas inusuales, tales como potenciales redox, propiedades de absorción de luz, o momentos magnéticos. La funcionalización de los componentes orgánicos del enrejado, o la incorporación de grupos funcionales orgánicos directamente dentro del enrejado, pueden producir sólidos porosos que contienen diferentes grupos capaces de enlazar moléculas huéspedes y/o catalizando reacciones químicas involucrando las moléculas adsorbidas [26].

Una característica que pone en desventaja a los MOFs en comparación a otros sorbentes sólidos es su baja estabilidad térmica para aplicaciones a altas temperaturas, teniendo un rango de estabilidad limitado entre 350-400 °C [27], y raramente a más de 500 °C [28, 30].

Dos clasificaciones comunes de los MOFs se basan en su tamaño de poro (microporosos o mesoporosos) y por la dinámica del enrejado (flexibles o rígidos). En la tabla 1 se muestra el tamaño de poro y la dinámica del enrejado de algunos MOFs. Los materiales que clasifican como microporosos son aquellos cuyo tamaño de poro está por debajo de 2 nm y en los materiales mesoporosos el diámetro de poro va de 2 a 50 nm. Los MOFs flexibles mantienen su topología, tienen cambios drásticos de volumen por expansión y contracción de su estructura cristalina debido a una fuerte interacción del enrejado con las moléculas huésped [27]. A este efecto de expansión y contracción de la estructura del MOF se le conoce como efecto de respiración [30].

**Tabla 1.** Clasificación de algunos MOFs de acuerdo con su porosidad y su dinámica estructural.

MOF	Tamaño de poro		Dinámica de enrejado		Referencia
	Microporoso	Mesoporoso	Flexible	Rígido	
HKUST-1	x			x	[31]
MIL-47	x		x		[30]
MIL-53	x		x		[32]
MOF-5	x			x	
MIL-100(Fe)		x		x	[29]
MIL-101(Cr)		x		x	[33]

Debido a su alta área superficial, tamaño de poro ajustable y volumen de poro, los MOFs son potenciales candidatos a aplicaciones tales como adsorción de humedad [34], adsorción de hidrógeno molecular [35], adsorción selectiva de gases [36], con potencial para liberación de fármacos [37], transformación de calor en aplicaciones como bombas de calor o enfriadores de adsorción accionados térmicamente [38] y catálisis [39].

### 2. 2. 2. 1. MIL-101(Cr)

El MIL-101(Cr) es un MOF formado por ligantes de ácido dicarboxílico (ácido benceno-1,4-dicarboxílico; abreviado como “bdc”) y trímeros que consisten en 3 átomos de cromo en un ambiente octaédrico con cuatro átomos de oxígeno de los dicarboxilatos bidentados, un átomo  $\mu_3\text{O}$ , y un átomo de oxígeno de agua terminal o grupo flúor. Los octaedros están unidos a través

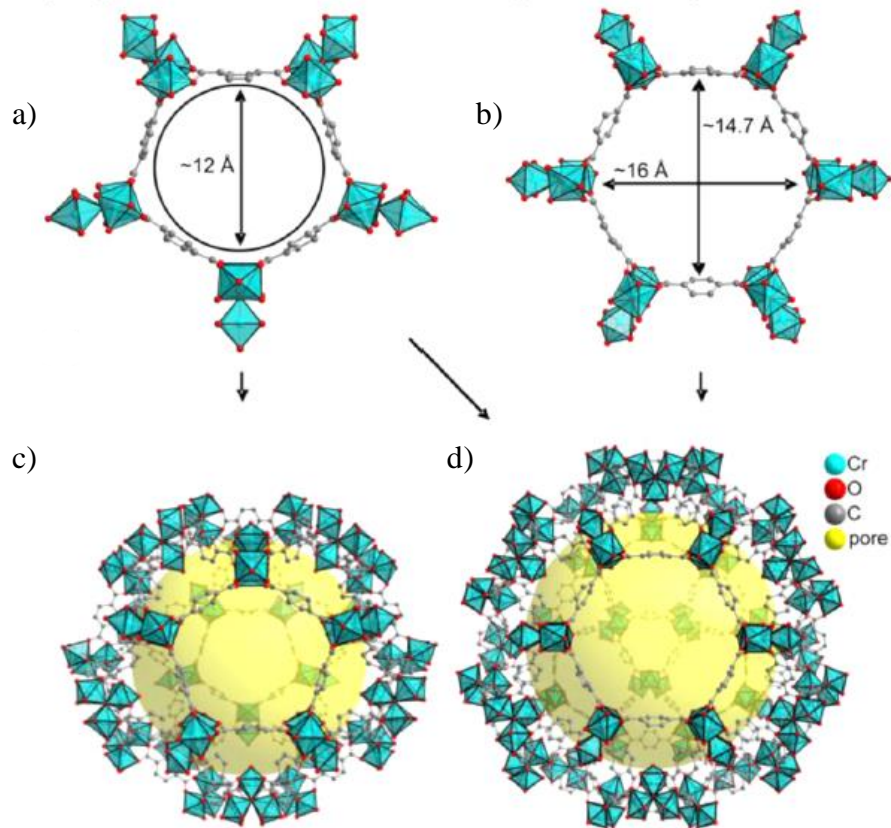
del átomo de oxígeno  $\mu_3\text{O}$  para formar la unidad de construcción trimérica [33]. La fórmula empírica del MOF MIL-101(Cr) al ser sintetizado en la ausencia del HF es  $[\text{Cr}_3(\text{O})(\text{OH})\text{-(bdc)}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  [40].

Este MOF fue reportado por primera vez por el grupo de Férey et al. [33], describiéndolo como una estructura con tamaño de poro y área superficial muy grandes. Las propiedades que reportaron Férey et al. [33] son los siguientes:

- El MOF está compuesto por dos tipos de poros, presentes en una relación 2:1 con diámetros internos libres de  $\sim 29 \text{ \AA}$  y  $\sim 34 \text{ \AA}$ , respectivamente (figura 1). Esto corresponde a volúmenes de poros accesibles de  $\sim 12\,700 \text{ \AA}^3$  y  $20\,600 \text{ \AA}^3$ , respectivamente.
- Los poros más pequeños exhiben ventanas pentagonales con una abertura libre de  $\sim 12 \text{ \AA}$ , mientras que los más grandes poseen ventanas pentagonales y hexagonales con aberturas libres de  $\sim 14.5 \text{ \AA}$  y  $16 \text{ \AA}$ , respectivamente.
- Alta captura de gases.
- Volumen de poro cerca de  $2.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , y área superficial del orden de  $4\,000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .
- Estable por meses bajo el aire atmosférico y no es alterado después de ser tratado con varios solventes orgánicos a temperatura ambiente.

Otras propiedades del MOF MIL-101(Cr) son su alta captura de agua de 1.01g de agua por gramo de sorbente. La captura de agua del MIL-101(Cr) fue registrado mediante isotermas e isobares de absorción/desorción, con forma de “S”. Esta forma es ventajosa debido a que puede ser alcanzado un aumento de carga de agua dentro de un rango estrecho de presión relativa entre 0.3 y 0.6 [38]. Feng & Li [38], midieron el calor de adsorción y la capacidad calorífica del MOF MIL-101(Cr) para 3 ciclos de adsorción/desorción. Para el primer ciclo de adsorción, en un rango de temperatura de  $40 - 140 \text{ }^\circ\text{C}$ , el calor integral incluyendo el calor sensible (capacidad calorífica del material y del agua adsorbida) fue de  $2.557 \text{ kJ/g}$ . Para el paso reversible (desorción) el valor fue  $2.620 \text{ kJ/g}$ . Debido a que estos valores son cercanos a la entalpía de evaporación del agua ( $2.257 \text{ kJ/g}$ ), concluyeron que las energías de interacción con el enrejado son muy bajas comparado con otros materiales, por ejemplo, las zeolitas. La medida de la capacidad calorífica del MIL-101(Cr) fue determinado a  $1-1.5 \text{ J/(g K)}$  para temperaturas entre  $40$  y  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La efectividad en la captura de humedad puede ser modulada modificando al MOF MIL-101(Cr) con diferentes sustituyentes en el ligante orgánico, resultando con propiedades más hidrofóbicas o hidrofílicas dependiendo del grupo funcional en el ligante [41, 42].



**Figura 1.** Bloques de construcción del MOF MIL-101(Cr). Las ventanas de apertura a) pentagonal y b) hexagonal correspondientes a los enrejados de c) ~29 Å y d) ~34 Å [33].

### 2. 2. 3. Métodos sintéticos de MOFs

Los métodos de síntesis de los MOFs usualmente son a baja temperatura (<250 °C), generalmente por medio de síntesis solvotermal (si el solvente es agua se le llama síntesis hidrottermal) [27]. Küsgens et al. [34] caracterizaron la adsorción de agua de 5 MOFs, tres de ellos fueron obtenidos mediante síntesis solvotermal (MIL-100, MIL-101 y DUT-4).

Un método alternativo debido a su rapidez y por lo tanto un costo energético menor es la síntesis hidrottermal y solvotermal asistida por microondas. Por ejemplo, se ha reportado la síntesis del MOF MIL-101(Cr) empleando diferentes metodologías como son las siguientes: Küsgens et al. [34] sintetizaron el MOF por medio del método hidrottermal durante 9 horas, mientras que Khan

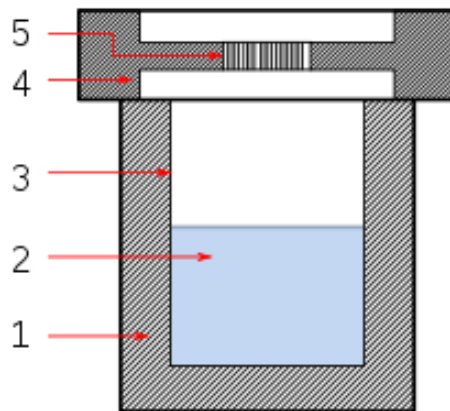
& Jung [43] obtuvieron el mismo MOF empleando el método hidrotermal asistido por microondas en un tiempo de 15 minutos, además de 2 minutos que dura la rampa de calentamiento del sistema. Es decir, el método alternativo asistido por microondas es 36 veces más rápido que el método de calentamiento convencional.

### 2. 1. 3. 1. Síntesis hidrotermal y solvotermal

La síntesis solvotermal se define como reacciones heterogéneas en solventes no acuosos por encima de su punto de ebullición debido al aumento de las presiones autógenas, usando un reactor de autoclave (figura 2) para el crecimiento del material sólido cristalino. Si el solvente empleado es agua se conoce como síntesis hidrotermal.

El solvente dentro del reactor de autoclave contiene una mezcla de sales metálicas y ligantes orgánicos, el cual es calentado a una temperatura de reacción (60 – 220 °C), variando la velocidad de crecimiento del cristal y el solvente usado [44].

Según los autores Feng & Li “una serie de reacciones hidrotermales y solvotermiales se han convertido en rutas cada vez más importantes para la elaboración de la mayoría de los materiales funcionales inorgánicos, composiciones especiales, estructuras, y estados condensados, y morfología particular, tales como polvos nano y ultrafinos, sol-gel, estado no cristalizado, membrana inorgánica y cristales simples” [45].



**Figura 2.** Reactor de autoclave: 1) Capa de acero inoxidable, 2) Solvente, 3) Taza de teflón, 4) Tapa de acero inoxidable y 5) Disco de ruptura [46].

La temperatura de reacción es un parámetro importante, el cual puede cambiar drásticamente la velocidad de reacción y el tiempo, también la solubilidad de los materiales iniciales. Hay una tendencia entre la temperatura de reacción y la fuente del metal: muchos MOFs basados en Cu son sintetizados a 70-90 °C, mientras que temperaturas más altas (120-180 °C) son requeridas a veces para formar MOFs de metales como Zr, Fe y Ti. Cuando no se forma un producto sólido después de calentar, es necesario un incremento de temperatura para producir un producto sólido [44].

En la tabla 2 se recopilan tres parámetros de reacción en la síntesis de siete MOFs mediante el método hidrotermal y solvotermal.

**Tabla 2.** *Parámetros de síntesis de MOFs mediante método hidrotermal y solvotermal*

MOF	Solvente	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (horas)	Referencia
MIL-101	Agua	220	9	[34]
MIL-100	Agua	150	12	
DUT-4	DMF	120	24	
MOF-5	DMF	100	24	[36]
ZIF-8	DMF	140	24	[44]
UiO-66	DMF	120	24	
MG-MOF-74	DMF/etanol/H <sub>2</sub> O	125	20	

### 2. 2. 3. 2. Síntesis hidrotermal y solvotermal asistido por microondas

La química de microondas es la ciencia de aplicar radiación de microondas a reacciones químicas. La síntesis asistida por microondas ha sido considerado mejor que el calentamiento convencional o tradicional, proporcionando un nuevo enfoque en química sintética y convirtiéndose en un método más ecológico al reducirse volúmenes de solventes y tiempos de reacción [47].

Las microondas son una forma de energía electromagnética cuyo rango de frecuencia, 0.3 a 300 GHz, se encuentra entre el infrarrojo y las ondas de radio. Las frecuencias comúnmente usadas en hogares y laboratorios para calentamiento por microondas es 2.45 GHz (longitud de onda aprox. de 12.24 cm). Los materiales que absorben radiación de microondas se consideran importantes,

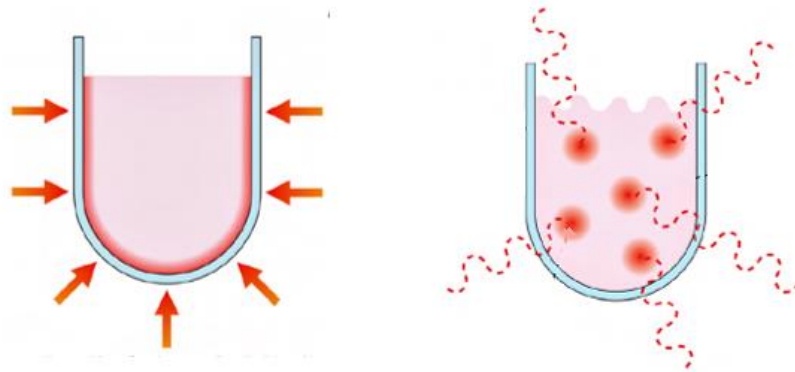
siendo el agua o líquidos iónicos con un alto momento dipolar, los mejores solventes para uso en el método de síntesis asistido por microondas [48].

Algunas ventajas importantes de esta técnica son velocidades de reacción más rápidas, rendimiento mejorado y mejor calidad del producto [47]. Otras ventajas importantes de este método son la reducción en el tamaño de partícula y la selectividad de fase de productos a partir de los mismos componentes de reacción [48]. Khan & Jung [43] obtuvieron dos estructuras diferentes de MOFs a partir de los mismos reactivos: MIL-53(Cr) por síntesis hidrotermal y MIL-101(Cr) mediante síntesis hidrotermal asistido por microondas. El MOF-53(Cr) termodinámicamente más estable que el MIL-101(Cr), pero el MIL-101(Cr) es cinéticamente más favorable que el MOF-53(Cr).

Durante el calentamiento convencional se calienta primero las paredes de un recipiente hasta alcanzar el solvente y los reactivos, el flujo de calor depende de la conductividad térmica de las paredes y del solvente. Esto da como resultado que la temperatura sea más alta en las paredes que en la mezcla de reacción, hasta que pase el tiempo suficiente que permita al contenedor y a la mezcla alcanzar el equilibrio térmico [49]. En cambio, el calentamiento por microondas usa la habilidad de algunos compuestos de transformar la energía electromagnética en calor producido por pérdidas dieléctricas, el cual resulta de la interacción entre la radiación y el momento dipolar de las moléculas. Esto significa que la absorción de la radiación y el calentamiento puede desempeñarse selectivamente. La irradiación por microondas es rápido y volumétrico, con el material completo calentado simultáneamente en contraste con el calentamiento convencional [50]. En la figura 3 se presenta un ejemplo del gradiente de temperatura un sistema por calentamiento convencional cuando aún no se ha alcanzado el equilibrio térmico, y otro sistema con calentamiento asistido por microondas.

Son dos los principales mecanismos en el calentamiento por microondas: rotación o polarización dipolar y el mecanismo de conducción [51].

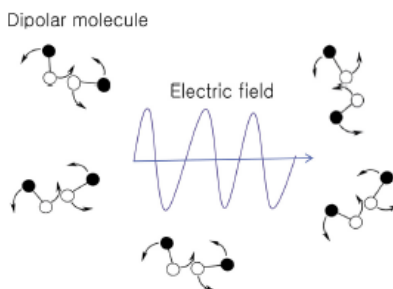




**Figura 3.** *Izquierda: calentamiento convencional por conducción donde la temperatura de las paredes externas es más grande que la temperatura interna. Derecha: calentamiento por microondas en donde la temperatura interna es homogénea y los puntos muestran los sitios de supercalentamiento [49].*

La rotación dipolar es una interacción en la cual las moléculas polares intentan alinearse con el campo eléctrico cambiante en la radiación de microondas. El movimiento rotacional de la molécula al intentar orientarse con el campo eléctrico resulta en una transferencia de energía generado por fricción molecular [49]. La transferencia de energía ocurre en menos de un nanosegundo y resulta en un aumento instantáneo de la temperatura de las moléculas [48]. La rotación dipolar puede generar calor por la interacción entre las moléculas polares de solventes tales como agua, metanol y etanol; o interacción entre moléculas de soluto polares tales como amoníaco o ácido fórmico [51]. En la figura 4 se muestra un ejemplo de la rotación dipolar mostrando la fricción generada entre moléculas al intentar alinearse con el campo eléctrico.

El mecanismo de conducción genera calor a través de la resistencia a la corriente eléctrica. El campo eléctrico oscilante genera una oscilación de electrones o iones en un conductor causando una polarización, resultando en una corriente eléctrica la cual enfrenta resistencia interna calentando el conductor [51].

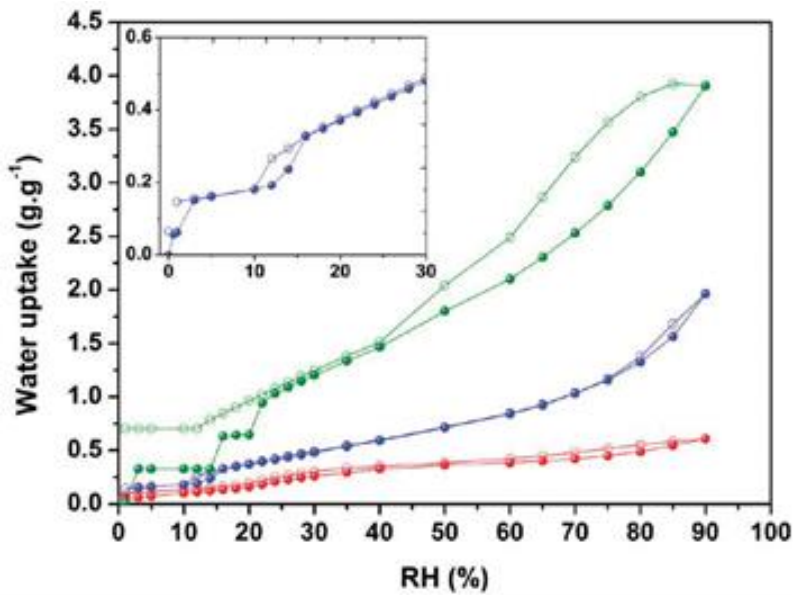


**Figura 4.** *Mecanismo de calentamiento por rotación dipolar [49].*

### 2. 3. Compuestos “Sal en Matriz Porosa” (CSMP)

Los compuestos “Sal en Matriz Porosa” (CSMP) fueron desarrollados por primera vez en el Instituto de Catálisis Boreskov, Rusia, y es definido como un sistema de dos fases que consiste en una estructura porosa como matriz soporte y una sustancia higroscópica impregnada dentro de sus poros [52]. La sustancia higroscópica comúnmente es una sal inorgánica ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiCl}$ ). Debido a sus propiedades estructurales, el material toma una posición intermedia entre un sólido adsorbente, una sal higroscópica pura y líquido absorbente (figura 5); la cual puede ser organizada en diferentes formas para obtener las mejores características de los sistemas que lo componen [53]. Debido sus propiedades también se les conoce como Sorbente Selectivo de Agua (SSA).

Los compuestos sal en matriz porosa demuestran mejor capacidad de adsorción de agua en comparación con la matriz porosa pura. Aristov et al. [52] desarrollaron un compuesto híbrido usando gel de sílice mesoporoso y  $\text{CaCl}_2$ , el cual registró una capacidad de adsorción de agua de 0.7 – 0.75 g de agua por g del CSMP seco. Al comparar la capacidad de adsorción del CSMP con respecto a la capacidad de adsorción de agua del gel de sílice puro, el cual registró una captura de agua de 0.1 g de agua por g de sorbente seco, el CSMP excede de seis a siete veces la capacidad de adsorción del gel de sílice puro.



**Figura 5.** Isotermas de adsorción de agua del MOF UiO-66 (rojo), CSMP (azul) y  $\text{CaCl}_2$  (verde) [54].

El mecanismo de adsorción de agua descrito por Aristov et al [53] es una combinación del sorbente sólido (formación de sal cristalina hidratada), absorción líquida (dando una solución salina) y la clásica adsorción heterogénea superficial de la matriz porosa. Las propiedades de adsorción de las sales monohidratadas cambian fuertemente debido a la impregnación de la sal en los poros, mientras que el confinamiento de la solución en los poros no cambia sus propiedades de absorción de agua con respecto a la solución salina común. Además, ni la restricción geométrica de la solución dentro de los poros ni la interacción de la solución con la matriz porosa cambian lo suficiente las propiedades termodinámicas de la solución salina.

Los sorbentes sólidos usados para obtener los CSMPs pueden variar de acuerdo con las propiedades intrínsecas que los identifican, resaltando tamaño de poro, capacidad de adsorción de agua y área superficial. Dos de los principales criterios para seleccionar el sorbente sólido adecuado son i) su alta capacidad de adsorción y ii) temperatura de desorción baja [55]. La matriz porosa ayuda a dispersar las partículas de sal, afecta la composición de la fase, las propiedades de sorción de la sal y provee transporte de calor y masa a las partículas de sal localizadas en los poros [56].

Se han sintetizado CSMP con gel de sílice mesoporoso y microporoso [52], alúmina [57], nanotubos de carbono multipared [55], “*Plugged Hexagonal Templated Silica*” (PHTS) [58] y MOFs [54]. Incluso, se han obtenido compuestos “binarios de sales en matriz porosa”, en el cual se impregnaron dos sales diferentes en una misma estructura porosa, optimizándose sus relaciones molares para obtener el mejor rendimiento del sistema binario [59].

El método de síntesis más común para generar los CSMP es el de impregnación [56]. Este método consiste en sumergir el sorbente sólido en una solución salina para finalmente evaporar el solvente. A pesar de lo simple que puede considerarse el proceso, se investiga la influencia que tienen variables tales como tiempo de agitación, lavado de la muestra, concentración de la sal, temperatura y la cantidad de procesos de encapsulamiento en la obtención un producto óptimo [60], siendo el agua el solvente más común en este método. La distribución de la sal dentro de la matriz porosa es afectada por la adsorción de la sal en la superficie del sorbente, la concentración de la sal, su viscosidad y el perfil de secado [56].

La cantidad de sal impregnada está ligada con el volumen de poro del sorbente: mayor volumen de poro, mayor es la cantidad de sal encapsulada [60]. Ristic & Logar [58] reportaron colapso en la distribución de poros y bloqueo de poros debido a cantidades grandes de sales dentro de la matriz porosa. Los efectos anteriores conllevan a la disminución de transferencia de masa del agua disminuyendo la eficiencia en la captura de agua y en el proceso de regeneración del material [61].

## **2. 4. Propiedades fisicoquímicas de los solventes Etanol, n-Butanol y Agua**

El etanol y n-butanol son compuestos químicos de los llamados alcoholes primarios. Se caracterizan por poseer cadenas de carbonos saturados con un grupo funcional hidroxilo “-OH” en un carbono primario, siendo sus fórmulas químicas semidesarrolladas  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  y  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , respectivamente. El agua es una sustancia química conformada por dos átomos de hidrógeno y un átomo de oxígeno, siendo  $\text{H}_2\text{O}$  su fórmula molecular. Puede formar regiones ordenadas de redes entre sus moléculas mediante una interacción fuerte conocido como puente de hidrógeno, el cual es responsable del alto punto de ebullición del agua.

Cada uno de los anteriores solventes poseen propiedades fisicoquímicas características, las cuales provocan diferentes interacciones entre los solutos que pueden disolver, y la interacción con el medio que lo rodea. Dos parámetros que considerar de estos solventes en el presente proyecto de tesis son la constante dieléctrica y el momento dipolar.

### **2. 4. 1. Constante dieléctrica y momento dipolar**

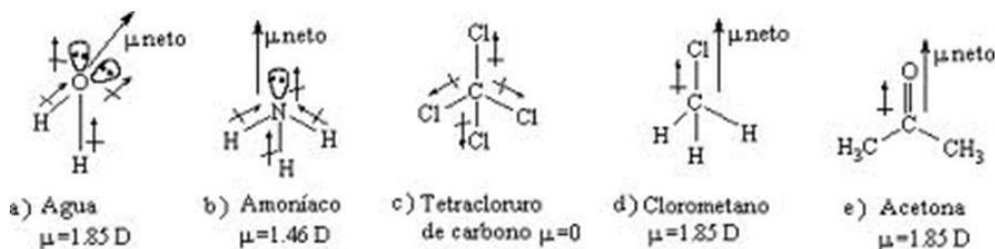
En virtud del enfoque del presente trabajo, es importante retomar algunos aspectos muy básicos relacionados a los solventes y sus propiedades, para poder estimar su influencia en los procesos que serán abordados. Una solución es una fase líquida homogénea que consiste en más de una sustancia a razones variables. La sustancia que se encuentra en mayor proporción se le clasifica como solvente y las demás sustancias presentes se les denomina solutos.

Un solvente no debe ser considerado un continuo macroscópico caracterizado solamente por sus constantes físicas macroscópicas tales como punto de ebullición, presión de vapor, densidad, etc. Desde el punto de vista microscópico-molecular, un solvente es un discontinuo que consiste en moléculas de solventes individuales mutuamente interactivas, caracterizado por sus propiedades moleculares tales como momento dipolar, polarizabilidad electrónica, etc. [62].

El momento dipolar ( $\mu$ ) es una medida de la distribución de la densidad electrónica a lo largo de la coordenada en un sistema, y permite tener una idea de la polaridad total del sistema. Dos cargas “Q” y “-Q” iguales en magnitud y opuestas en signos, separadas por una distancia “d” que es pequeña comparada con las distancias de las cargas a un observador constituyen un dipolo eléctrico. El momento dipolar de un dipolo eléctrico es definido como un vector de magnitud  $\mu = Q \cdot d$ , y dirección de la carga positiva a la negativa [63]. La unidad del SI para el momento dipolar es el coulomb-metro (C·m), sin embargo, otra unidad empleada es el Debye (D). La relación 1 Debye con respecto al Coulomb-metro corresponde a  $1D \approx 3.33564 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ .

El momento dipolar se produce en sustancias moleculares que poseen enlaces covalentes que a su vez definen la distribución de la densidad electrónica, siendo responsable por el comportamiento de una sustancia en la presencia de un campo eléctrico externo [64].

Considerando una distribución de muchas cargas eléctricas “ $Q_i$ ”, con la carga total siendo cero  $\sum_i Q_i = 0$ , el momento dipolar de una distribución de cargas es definido como  $\mu = \sum_i Q_i \mathbf{r}_i$ , donde “ $\mathbf{r}_i$ ” es el vector del origen (elegido arbitrariamente) a la carga “ $Q_i$ ”. La suma de la ecuación anterior puede ser escrita como la suma sobre las cargas negativas más una suma sobre las cargas positivas. Una molécula tiene un momento dipolar distinto a cero si los centros efectivos de carga negativa y carga positiva no coinciden. Algunas moléculas con  $\mu \neq 0$  son HCl, H<sub>2</sub>O y CH<sub>3</sub>Cl. Algunas moléculas con  $\mu = 0$  son H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Una molécula se dice que es polar o no polar de acuerdo si su momento dipolar es  $\mu \neq 0$  o  $\mu = 0$ , respectivamente [63]. Algunos ejemplos de moléculas polares y no polares se muestran en la figura 6. Reichardt & Welton [62] definen la polaridad de una solución compuesta por el solvente “A” y el soluto “B” como la suma de las fuerzas de interacción entre las moléculas, denotando compuestos con interacciones grandes  $A \cdots A$  o  $B \cdots B$  como polares, y aquellos con interacciones débiles como no polares.



**Figura 6.** Momento dipolar resultante de la molécula de a) agua, b) amoniaco, c) tetracloruro de carbono, d) clorometano y e) acetona.

La constante dieléctrica o permitividad relativa ( $\epsilon_r$ ) expresa una medida de permitividad del material como una relación relativa a la permitividad del vacío. Esta es una propiedad muy importante de los solventes que define su influencia en una reacción química. La constante dieléctrica es el factor por el cual un campo eléctrico entre dos cargas disminuye con respecto al vacío en un medio material, afectando la fuerza de Coulomb entre dos puntos cargados dentro de ese material.

La constante dieléctrica, determina el aislamiento parcial entre cargas, por lo cual su rol en solventes está relacionado con su capacidad de disolver solutos ionizados. Un valor más grande de la constante dieléctrica del solvente se correlaciona con una habilidad más grande del solvente para disolver sales con carácter iónico. También afecta interacciones en la solución que involucran iones y moléculas polares, disminuyendo la energía intermolecular cuando la constante dieléctrica se incrementa [65]. En la tabla 3 se muestran las constantes dieléctricas, momentos dipolares, viscosidades, temperaturas de ebullición y fórmulas moleculares del etanol, n-butanol y agua. Estos solventes han sido escogidos para probar la hipótesis de que, bajo condiciones similares de impregnación, el carácter del solvente y su interacción con el soluto y la matriz porosa influirán en la eficiencia del confinamiento de sales. Dicha hipótesis es intuitivamente esperada; sin embargo, podremos observar que constituye un gran reto llegar a conclusiones irrefutables. A pesar de que se ha intentado medir y clasificar la hidrofobicidad de los MOFs, no existen trabajos que aborden de forma sistemática este tipo de problemas.

**Tabla 3.** Recopilación de algunas propiedades fisicoquímicas del n-butanol, etanol y agua.

Solvente	Fórmula molecular	Temperatura de ebullición (°C)	Viscosidad (cP)	Constante dieléctrica	Momento dipolar (D)	Referencia
n-Butanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	118°C	2.95	17.8	2.96	[65]
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	78°C	1.2	24.6	1.66	
Agua	$\text{H}_2\text{O}$	100°C	1	77.46	3.12	

## **Objetivos:**

El objetivo primario de nuestro trabajo es explorar el confinamiento de sales higroscópicas en un sistema mesoporoso como el MOF MIL-101(Cr); específicamente, buscamos responder cómo afecta el uso de diferentes solventes el transporte e impregnación de la sal en los poros del material.

Para ello debimos confrontar una serie de retos definidos en los siguientes objetivos particulares:

- 1) Sintetizar MOF MIL-101(Cr) y establecer las condiciones para su impregnación con soluciones de sales higroscópicas en diferentes solventes.
- 2) Demostrar cualitativamente que la sales ocupan los mesoporos del MOF
- 3) Caracterizar los materiales obtenidos por técnicas tales como XRPD, DSC y SEM; estimar el contenido de sal confinada en el MOF.
- 4) Correlacionar la efectividad del proceso de impregnación con las propiedades de los solventes



### 3.- Parte experimental

#### 3. 1. Síntesis del MOF MIL-101(Cr) mediante el método hidrotermal asistido por microondas

La síntesis del MOF MIL-101(Cr) se llevó a cabo usando el método hidrotermal asistido por microondas. Este método fue seleccionado debido a su tiempo de reacción de 15 minutos y, además, de ser un método selectivo para obtener la estructura del MIL-101(Cr) a partir de sus reactivos [43].

Los parámetros de síntesis, desde los reactivos empleados, cantidad y tiempo de reacción se siguieron de acuerdo con los reportados por Khan et al. [66]. Los reactivos empleados fueron cloruro de cromo (III) hexahidratado (Sigma-Aldrich), ácido tereftálico (Sigma-Aldrich) y agua desionizada. Las cantidades empleadas de cada reactivo fueron las siguientes:

- $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (1065.8 mg)
- Ácido tereftálico,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$  (664 mg)
- Agua (18 g)

Las cantidades de cada reactivo corresponden a la relación molar 1:1 de  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ . Los reactivos se mezclaron y la solución resultante se colocó en el sintetizador microondas CEM MARS 6. La rampa de calentamiento fue configurada a 600 W durante un tiempo de 4 minutos hasta alcanzar la temperatura de 210°C y se mantuvo durante 15 minutos. La reacción se mantuvo a 210°C durante 15 minutos. El producto sólido resultante se recuperó mediante centrifugación a 4 500 RPM durante 30 minutos retirando el exceso del solvente.

El producto sólido contiene restos de reactivos, por lo que se sometió a un proceso de lavado con N, N'-dimetilformamida (DMF) y de esa manera retirar el exceso de ácido tereftálico. El MOF MIL-101(Cr) sintetizado fue colocado en 15 mL de DMF y llevado a agitación durante dos horas a temperatura de 70°C. La solución se pasó a sonicación durante 15 minutos para finalmente separar el sólido mediante centrifugación a 4 500 RPM durante 45 minutos y de esa forma retirar el exceso de DMF. El MOF recuperado se lavó con 15 mL de etanol, calentándose a 90°C durante toda la noche para eliminar el exceso de DMF que se encontraba dentro de los poros por medio de la evaporación de la mezcla DMF/etanol. Finalmente, el MOF sintetizado se activó en

un horno de vacío a 200°C y una presión manométrica de – 30 mm de Hg. En la figura 7 se muestran el MOF recuperado antes de los procesos de lavado y el producto final activado.

Para calcular el rendimiento, se comparó la cantidad de sólido recuperado con respecto a la masa esperada basado en el cromo. El rendimiento promedio obtenido fue de 32.14%, en comparación con el rendimiento de 37% reportado por Khan et al. [66]. Khan & Jung [43] demostraron que el rendimiento de la síntesis hidrotérmal asistida por microondas puede disminuir con respecto al tiempo de reacción. Después de 1 hora de reacción, el rendimiento disminuye considerablemente ya que se desintegra la estructura del MIL-101(Cr) para dar paso al MIL-53(Cr), esto se debe a que el MIL-53(Cr) es termodinámicamente más estable que el MIL-101(Cr) de acuerdo con el tamaño de poros o la densidad de los dos compuestos. Por lo anterior, los mayores rendimientos del MIL-101(Cr) a través de la síntesis hidrotérmal asistida por microondas son obtenidos en tiempos de reacción mayores a 15 minutos pero menores a 1 hora, ya que el MIL-101(Cr) es cinéticamente más favorable a formarse que el MIL-53(Cr), beneficiando la selectividad del MIL-101(Cr) en tiempos de reacción no mayores a 1 hora.



**Figura 7.** *Izquierda a derecha: solución de mezcla de reactivos, dispersión del producto al término de la reacción, MOF recuperado sin lavar*

### **3. 2. Síntesis de los compuestos “Sal en Matriz Porosa”**

En el proceso de impregnación de sales en el MOF requiere que el sólido sorbente se encuentre en polvo por lo que se llevó a cabo un proceso de pulverización para romper los aglomerados (figura 8).

Debido al proceso de pulverización el MOF adsorbió humedad, por lo que se volvió a activar en el horno de vacío a 150°C y presión manométrica de - 30 mm de Hg durante 2 horas, para finalmente almacenarlo sellado en un desecador.



**Figura 8.** *MOF MIL-101(Cr) pulverizado.*

Se elaboraron soluciones empleando tres sales higroscópicas y tres solventes. Las sales fueron LiCl, LiBr y CaCl<sub>2</sub>, las tres sales de grado reactivo de Sigma-Aldrich. Los solventes fueron el n-butanol, etanol (ambos alcoholes de grado reactivo) y agua desionizada. Debido a la mezcla de cada sal con los tres diferentes solventes se obtuvo un total de *nueve soluciones salinas a una concentración fija de 0.5 M*.

Al iniciar el proceso de impregnación, fueron tomados 100 mg de MOF pulverizado y se colocó en 4 mL de cada solución salina 0.5 M. Las 9 soluciones MOF-Sal resultantes fueron colocados en agitación durante 12 horas. Una vez terminado el proceso de impregnación, se recupera el sólido resultante y se debe eliminar el exceso de sal que se encuentra en la superficie del compuesto, ya que puede bloquear los poros. La eliminación del exceso de solvente y el proceso de lavado del compuesto MOF-Sal se llevaron a cabo por medio de filtración por vacío, usando papel filtro con tamaño de 20-25 µg. Al iniciar el proceso de vacío, se vertió la solución MOF-Sal eliminando primero el exceso de solvente salino. Una vez eliminado por completo, se procedió a lavar el sólido vertiendo lentamente 4 mL del solvente puro usado al preparar la solución salina correspondiente al compuesto MOF-Sal que se está lavando, y así evitar modificaciones en la sal impregnada dentro de los poros. Se eligió este proceso para eliminar el exceso de sal ya que al ser poca la cantidad de las sales que se logra impregnar en los poros del

MOF, el filtrado por vacío ofrece una manera rápida de eliminar el solvente que remueve la sal de la superficie del compuesto. Los papeles filtro que contenían los sólidos recuperados fueron puestos a calentar en una parrilla eléctrica a 90°C para eliminar el solvente que permanecía en los compuestos MOF-Sal. Una vez seco el papel filtro, se recuperaron los sólidos, los cuales fueron puestos en el horno de vacío a 150°C y presión manométrica de – 30 mm de Hg durante toda la noche para su activación. En promedio, se logró recuperar 75 mg del CSMP, ya que parte del MOF impregnado atravesó el papel filtro. La síntesis de los CSMP se realizó por duplicado.

Se tomaron muestras de los compuestos sal en matriz porosa activados para la caracterización de sus propiedades. Todas las muestras fueron selladas y almacenadas en un desecador previo al inicio de cada prueba, excepto aquellos en los que se deseaba registrar el efecto del agua ad/absorbida como es el caso de la calorimetría diferencial de barrido. En adelante, para especificar los componentes del CSMP se hará de la siguiente manera: MOF/Sal/Solvente.

### **3. 3. Caracterización de los CSMP mediante XRPD, SEM-EDS, DSC y BET**

#### **3. 3. 1. Caracterización mediante difracción de Rayos X de Polvo.**

Las medidas del MOF MIL-101(Cr) puro se obtuvieron mediante un difractómetro Bruker D-8 Advance, usando la geometría Bragg-Brentano con un tamaño de paso de 0.02° usando radiación monocromática CuK $\alpha$  (longitud de onda = 0.154 nm).

Con el objetivo de poder ampliar el rango de observación de las reflexiones de bajo ángulo en el MOF sin y con sal, también se realizaron mediciones en modo bajo ángulo “*low angle*”, cuyos parámetros fueron los siguientes:

- El haz del tubo se cerró utilizando una rejilla de 2 mm (en modo Bragg-Brentano 5 mm)
- El “*beam knife*” se ajustó casi tocando la superficie del polvo (se restringe la incidencia del haz a una línea muy pequeña)
- El detector se cambió de modo 2D a 1D, es decir a modo puntual (en modo Bragg-Brentano detecta una ventana de 2.7° simultáneamente).

Las mediciones en modo bajo ángulo se realizaron en el MIL-101(Cr) puro y en 3 CSMP correspondientes a una misma sal, con el objetivo de hacer comparaciones que arrojen indicios de que efectivamente se logró la impregnación de la sal con diferentes solventes.

### **3. 3. 2. Caracterización mediante SEM-EDS**

Las imágenes de las muestras del MOF MIL-101(Cr) puro y de los CSMP se obtuvieron en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7600F. Las muestras fueron colocadas en un sustrato de aluminio con cinta de cobre. Posteriormente, fueron llevadas a tratamiento con recubrimiento 80% oro y 20% paladio, siendo el tiempo de recubrimiento de 40 segundos mediante la técnica de pulverización catódica (*sputtering*).

### **3. 3. 3. Caracterización por Calorimetría Diferencial de Barrido**

Muestras del MOF puro y de los 9 compuestos sal en matriz porosa activados fueron expuestos al ambiente del laboratorio, con condiciones promedio de 25°C y 70% de humedad relativa durante 5 días. Las muestras con humedad adsorbida fueron llevadas a pruebas de caracterización mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) para determinar las diferencias en las entalpías de desorción entre el MOF puro y aquellos compuestos con sal impregnada.

Las medidas de calor no reversible se llevaron a cabo en un equipo MDSC-DISCOVERY Series de TA Instruments en atmósfera dinámica de aire a un flujo de 25 mL/min. La rampa de calentamiento se configuró a 5 °C/min en un rango de temperatura de 25 a 300 °C. Se realizó calentamiento modulado con una perturbación en temperatura media con amplitud de 2 °C y periodo de 60 s.

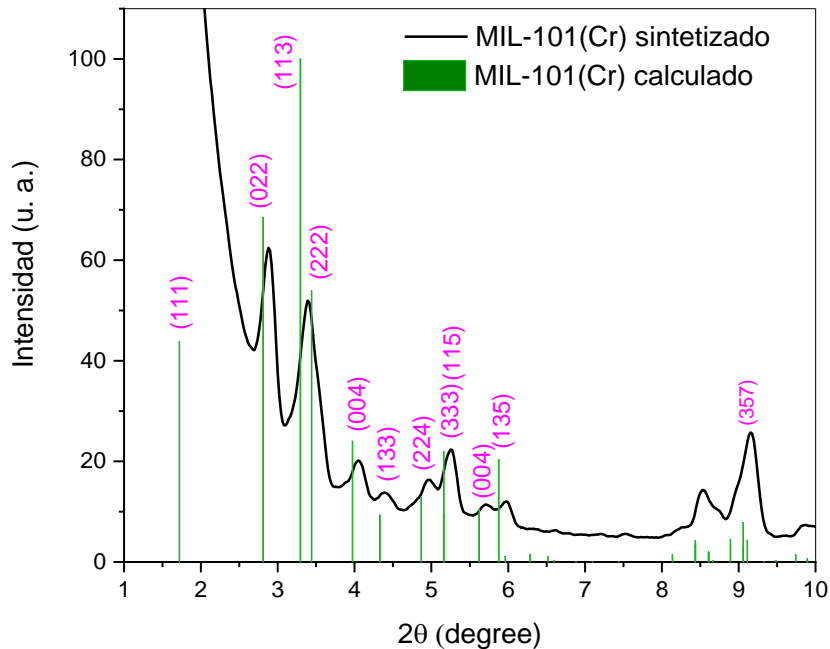
### **3. 3. 4. Adsorción de Gases.**

Los isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K se realizaron empleando el analizador de área superficial y distribución de poro BELSORP-max (Bel Japan, Inc.). Previo a la técnica de caracterización, las muestras se secaron al vacío durante 3 horas a 180 °C. Los CSMP y el MIL-101(Cr) puro fueron colocados dentro de tubos de muestreo y se registró el cambio en la presión para determinar la cantidad adsorbida en la presión de equilibrio. El área superficial y el volumen total de poro fueron calculados mediante el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET), y Barrett, Joyner y Halenda (BJH), respectivamente.

## 4.- Resultados

### 4. 1. Resultados de caracterización mediante Rayos “X”

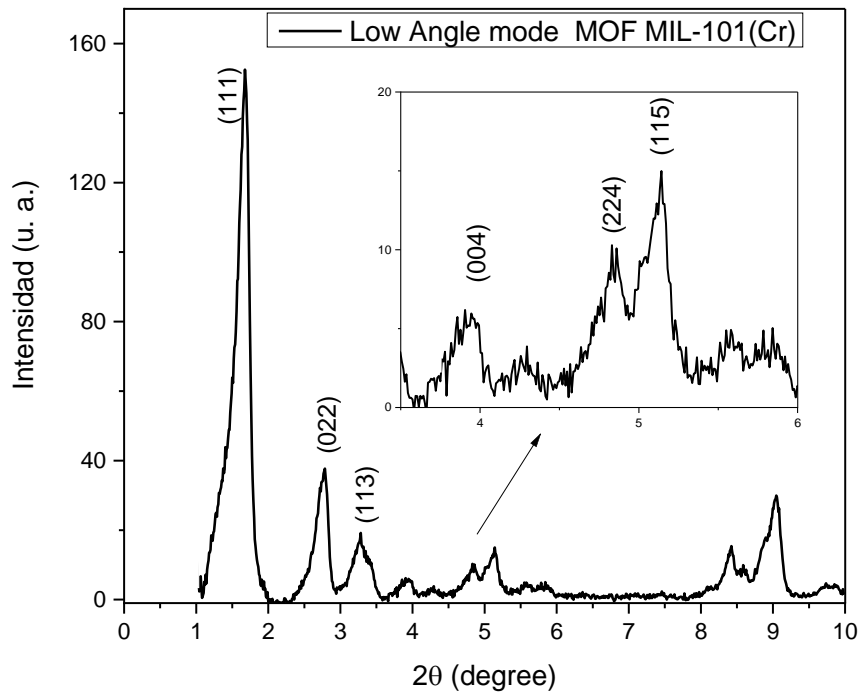
En la figura 9 se presenta el difractograma del MOF MIL-101(Cr) sintetizado, comparado con el correspondiente patrón calculado. El difractograma del MOF sintetizado coincide con el reportado por Khan et al. [66] aplicando los mismos parámetros y relaciones molares de los reactivos empleados en el presente trabajo. Se identifican picos característicos del MIL-101(Cr) cercanos al ángulo de difracción de  $6^\circ$  y entre los ángulos de  $8^\circ$  y  $10^\circ$ , confirmando la estructura cristalina del sólido. No se caracterizaron los CSMP debido a que se preserva la morfología del MIL-101(Cr) puro después de la impregnación de las sales [42].



**Figura 9.** Difractograma del MIL-101(Cr) teórico y difractograma del MIL-101(Cr) sintetizado.

Con el objetivo de visualizar las reflexiones de menor índice, asociadas a distancias interplanares más amplias, que son esperadas para el MOF, también estudiamos la estructura en modo de bajo ángulo (L.A.: “Low Angle”); los resultados obtenidos se presentan en las figuras 10 y 11. Es importante recordar aquí que los estudios realizados en esta región permiten apreciar

modificaciones de las densidades electrónicas correspondiente relacionada al llenado de los poros del MOF debido a la incorporación de sales y su profundidad de penetración en los cristalitas. Todo ello modulado por las interacciones de los solventes y soluto empleados con la estructura de la matriz porosa.

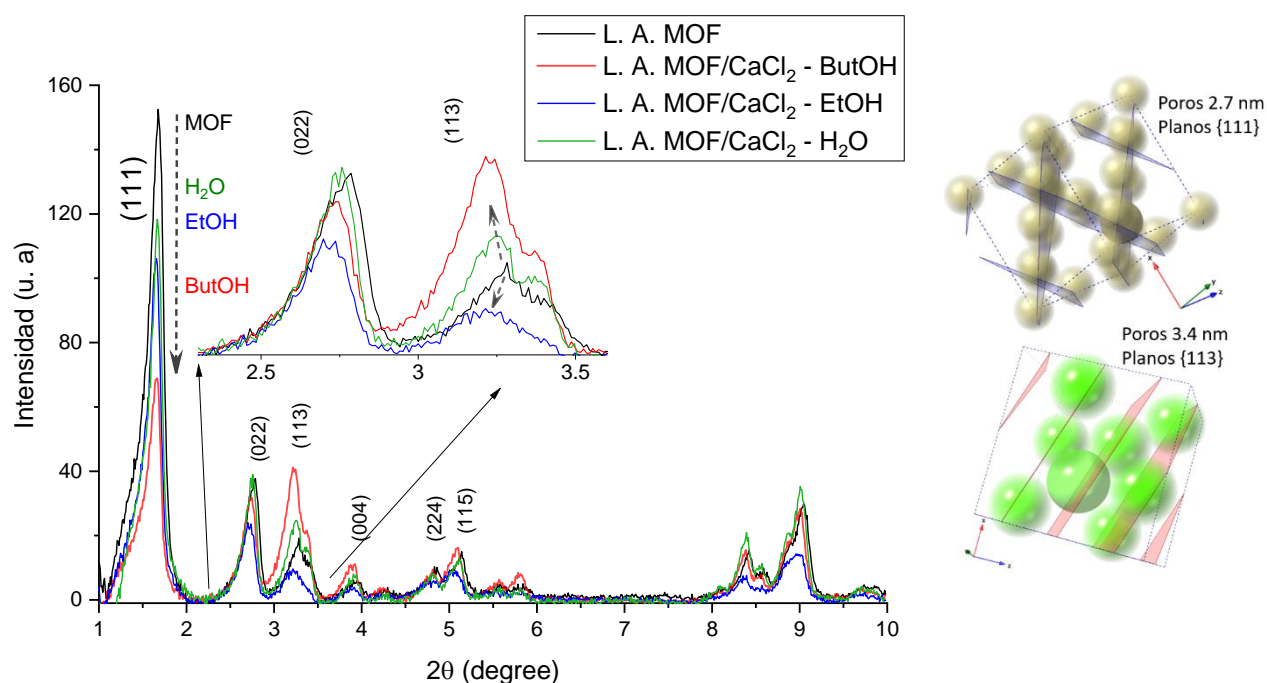


**Figura 10.** Diffractograma en el rango de bajo ángulo (Low Angle) del MIL-101(Cr) sintetizado.

En el difractograma de la figura 10 se ha restado el fondo y solo se muestran intensidades de las reflexiones, aquí podemos observar la reflexión correspondiente a la familia del plano {111}, el cual no pudo ser observado en el difractograma de la figura 9 medido con la geometría de focalización Bragg-Brentano.

Para demostrar la impregnación a nivel del poro, tres CSMP con  $\text{CaCl}_2$  fueron seleccionados para realizar el estudio de bajo ángulo. Los difractogramas en modo bajo ángulo sin la componente dispersiva (fondo) de los 3 CSMP en comparación con el MIL-101(Cr) se presenta en la figura 11. Se puede observar que la intensidad del pico correspondiente al plano (111) disminuye para los 3 CSMP lo cual indica presencia del  $\text{CaCl}_2$  en los mesoporos intermedios (2.9 nm) del MOF. El orden de afectación es  $\text{ButOH} > \text{EtOH} > \text{H}_2\text{O}$ , resultado que confirma la idea de que un solvente

como el butanol permite una impregnación más extendida de los mesoporos del MOF. Se observa también afectaciones en la intensidad de la reflexión (113) que tiene que ver más con los poros grandes de 3.4 nm (ver representación esquemática insertada en la Figura 11). En este caso las tendencias son diferentes, nótese que la intensidad disminuye para el caso del etanol, pero aumenta en el caso de butanol y agua sugiriendo que la naturaleza del poro (tamaño y ambiente químico) también afectan su infiltración. Esta última observación no es tan fácil de explicar porque no se puede perder de vista que la reflexión (113) está superpuesta a la (222) que a su vez es familia de la {111} y llegar a conclusiones bien definidas demanda de estudios más complejos.



**Figura 11.** Difractogramas en modo de bajo ángulo del MIL-101(Cr) sintetizado sin sal (negro), MOF/CaCl<sub>2</sub>/ButOH (rojo), MOF/CaCl<sub>2</sub>/EtOH (azul) y MOF/CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (verde). Las estructuras a la derecha corresponden a la distribución de poros medianos y grandes del MOF y su correlación con los planos más afectados en intensidad.

Información semicuantitativa adicional correspondiente a la ocupación de los poros por la sal se puede obtener de las gráficas comparativas del fondo restado (componente dispersiva). Las gráficas de líneas de fondo se presentan en la figura 12. Es relevante señalar que, en un sólido compuesto por dos fases (viendo incluso los poros del sólido como una fase de aire dispersa), la



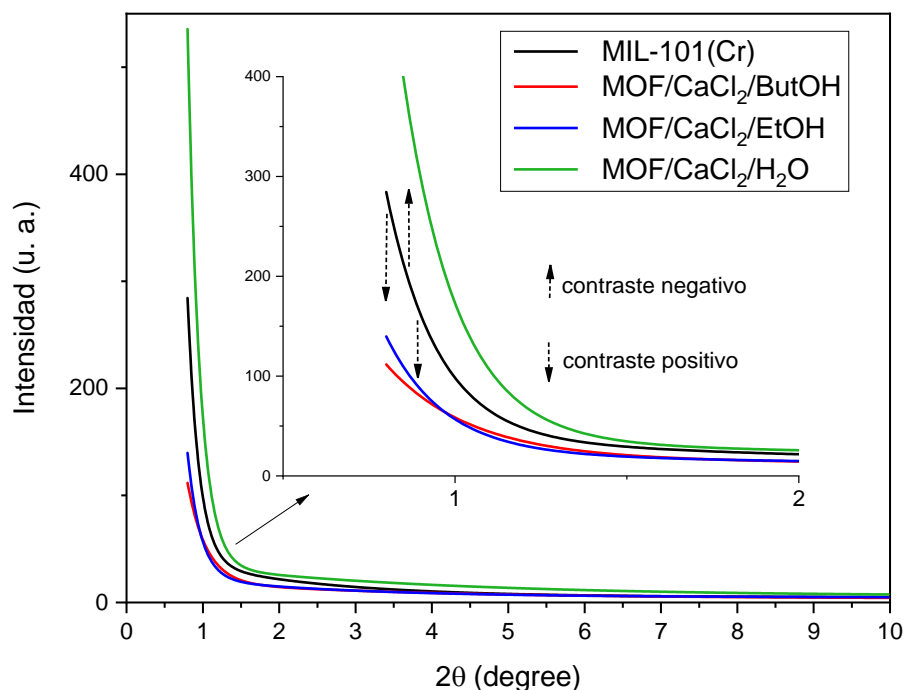
intensidad de los fotones dispersados a bajos ángulos es proporcional al gradiente de densidades electrónicas entre las fases (material:  $\rho_1$ , poro:  $\rho_2$ ) en el volumen del material, de acuerdo con la ecuación 1 [67]:

$$\iiint I(\mathbf{q})d\mathbf{q} \propto V_{irr}\nu_1\nu_2(\rho_1 - \rho_2)^2 \quad \text{Ecu. (1)}$$

en donde:

- I es la intensidad total de los fotones dispersados
- $V_{irr}$ : Volumen de la muestra irradiado
- $\rho_1$  y  $\rho_2$ : Densidad electrónica del material y del poro, respectivamente
- $\nu_1$  y  $\nu_2$ : Fracción volumétrica del material y del poro, respectivamente

Los fondos que disminuyen por debajo del MOF puro sugieren que hubo llenado de poros homogeneizando la densidad electrónica del sitio respecto al material y aquellos que están por encima del MOF puro sugieren que hay más sal fuera de los poros que dentro, dando el equivalente a una señal negativa en términos del cambio en la densidad electrónica.



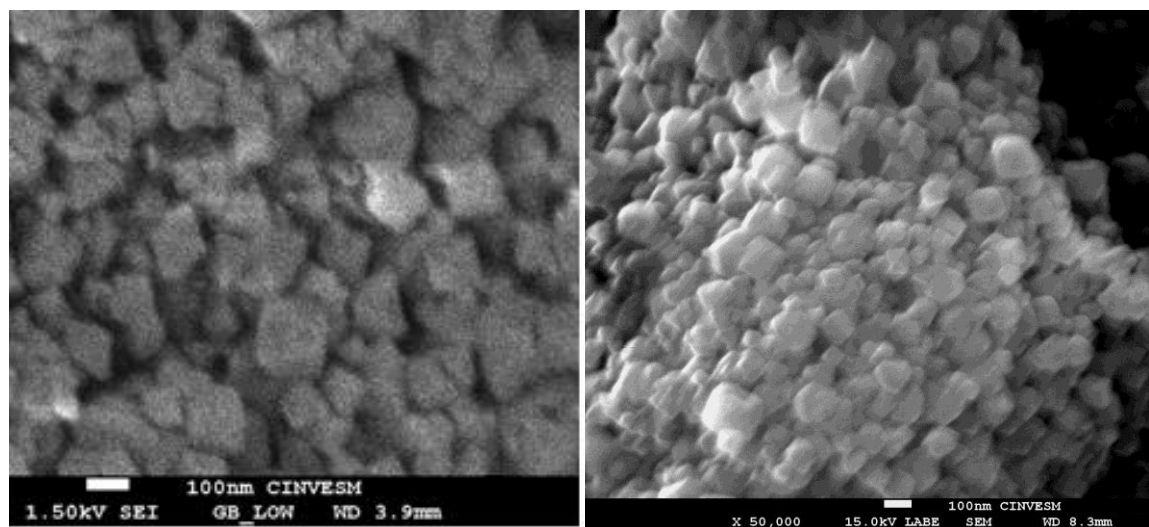
**Figura 12.** Líneas de fondo de difractogramas (componente dispersiva) en el rango de bajo ángulo (Low Angle) del MIL-101(Cr) sintetizado (negro), MOF/CaCl<sub>2</sub>/ButOH (rojo), MOF/CaCl<sub>2</sub>/EtOH (azul) y MOF/CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (verde).

#### 4. 2. Resultados de caracterización mediante SEM-EDS

Uno de los primeros pasos en la caracterización de nuestros productos fue conocer el contenido de sal que acompaña al MOF, al menos de forma semicuantitativa para tener una idea primaria de la efectividad de nuestro proceso. Los análisis de EDS obtenidos durante la observación en SEM se realizaron en varios puntos para obtener un promedio del porcentaje en masa correspondiente a la sal en el compuesto.

Las imágenes resultantes no demostraron diferencia alguna entre el MOF puro y los CSMP. Las diferencias en los contrastes entre micrografías es resultado del uso de dos tipos de detectores diferentes. En la figura 13 se observa que el tamaño de partícula en el material granulado es del orden de los 100 nm, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura con respecto al pequeño tamaño de partícula obtenido empleando la síntesis hidrotérmica asistida por microondas [43]. El

pequeño tamaño de partícula se debe a la rápida velocidad de nucleación del sólido que es relativamente más grande con respecto a la velocidad de crecimiento del cristal [66]. Nótese que la morfología cubo octaédrica de las partículas revela que se trata de un sistema de alta simetría, en este caso el MOF MIL 101 cristaliza como FCC (grupo espacial:  $Fd\bar{3}m$ ).



**Figura 13.** Izquierda: MOF MIL-101(Cr) puro. Derecha: CSMP MOF/LiBr/ButOH.

La cantidad de sal estimada por EDS en los CSMP se reportó con respecto al porcentaje masa correspondiente a la sal en el compuesto. En las tablas 4, 5 y 6 se recopilan resultados representativos de cada muestra para cada sal impregnada en cada solvente empleado.

**Tabla 4.** Porcentaje masa del  $LiCl@MOF$  en los CSMP (P1, P2 y P3 corresponden a diferentes puntos de medición en diferentes campos de observación de la muestra).

Muestra LiCl@MOF- solvente	Porcentaje masa de la sal en el CSMP (%)					
	P1	P2	P3	Promedio por muestra	Promedio global por solvente	Desviación estándar
MOF-ButOH-01	1.97	1.72	4.82	2.84	<b>2.72</b>	±0.53
MOF-ButOH-02	2.8	2.7	2.3	2.6		
MOF-EtOH-01	3.8	3.61	3.41	3.61	<b>2.99</b>	±0.71
MOF-EtOH-02	2.24	2.2	2.7	2.38		
MOF-H <sub>2</sub> O-01	2.5	1.61	1.9	2	<b>1.54</b>	±0.59
MOF-H <sub>2</sub> O-02	1.17	1.06	1	1.08		

**Tabla 5.** Porcentaje masa del **CaCl<sub>2</sub>@MOF** en los CSMP. (P1, P2 y P3 corresponden a diferentes puntos de medición en diferentes campos de observación de la muestra)

Muestra CaCl <sub>2</sub> @MOF- solvente	Porcentaje masa de la sal en el CSMP (%)					
	P1	P2	P3	Promedio por muestra	Promedio global por solvente	Desviación estándar
MOF-ButOH-01	2.34	3.32	-	2.83	2.88	±0.59
MOF-ButOH-02	2.41	3.45	-	2.93		
MOF-EtOH-01	5.5	3.27	4.3	4.36	5.07	±1.52
MOF-EtOH-02	7.55	5.74	4.08	5.79		
MOF-H <sub>2</sub> O-01	1.4	1.44	2.81	1.88	1.78	±0.52
MOF-H <sub>2</sub> O-02	1.65	1.73	1.67	1.68		

**Tabla 6.** Porcentaje masa del **LiBr@MOF** en los CSMP. (P1, P2 y P3 corresponden a diferentes puntos de medición en diferentes campos de observación de la muestra)

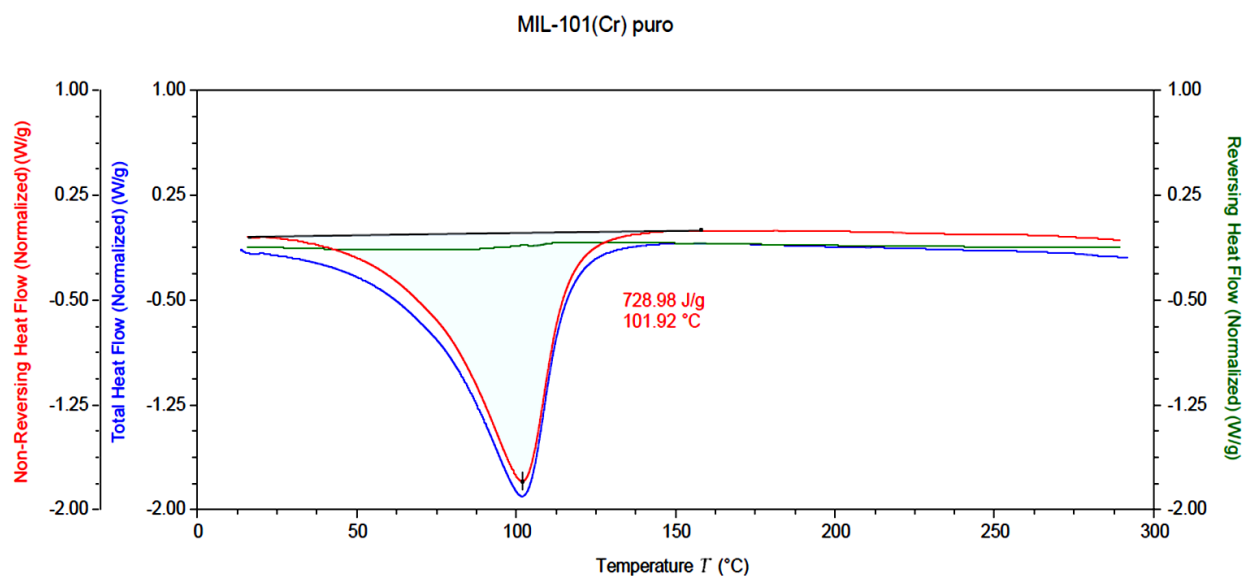
Muestra LiBr@MOF- solvente	Porcentaje masa de la sal en el CSMP (%)					
	P1	P2	P3	Promedio por muestra	Promedio global por solvente	Desviación estándar
MOF-ButOH-01	4.28	4.06	3.96	4.10	5.58	±0.16
MOF-ButOH-02	4.61	7	9.56	7.06		
MOF-EtOH-01	3.44	3.14	3.24	3.27	3.22	±0.25
MOF-EtOH-02	3.15	3.53	2.84	3.17		
MOF-H <sub>2</sub> O-01	7.66	8.33	9.17	8.39	6.76	±1.88
MOF-H <sub>2</sub> O-02	4.73	4.9	5.77	5.13		

El contenido total de sal sugiere que en general la sal que mejor infiltra al MOF es aparentemente el LiBr, destacando esta sal tanto en butanol como en agua, lo cual es un tanto contradictorio por la naturaleza tan diferente de estos solventes (ver propiedades en el apartado 2.4). Para el caso del cloruro de calcio no cabe dudas que el mejor solvente aparenta ser el etanol. En el caso del cloruro de litio los alcoholes muestran ser mejores para la impregnación del MOF.

#### 4. 3. Resultados de caracterización mediante Calorimetría Diferencial de Barrido

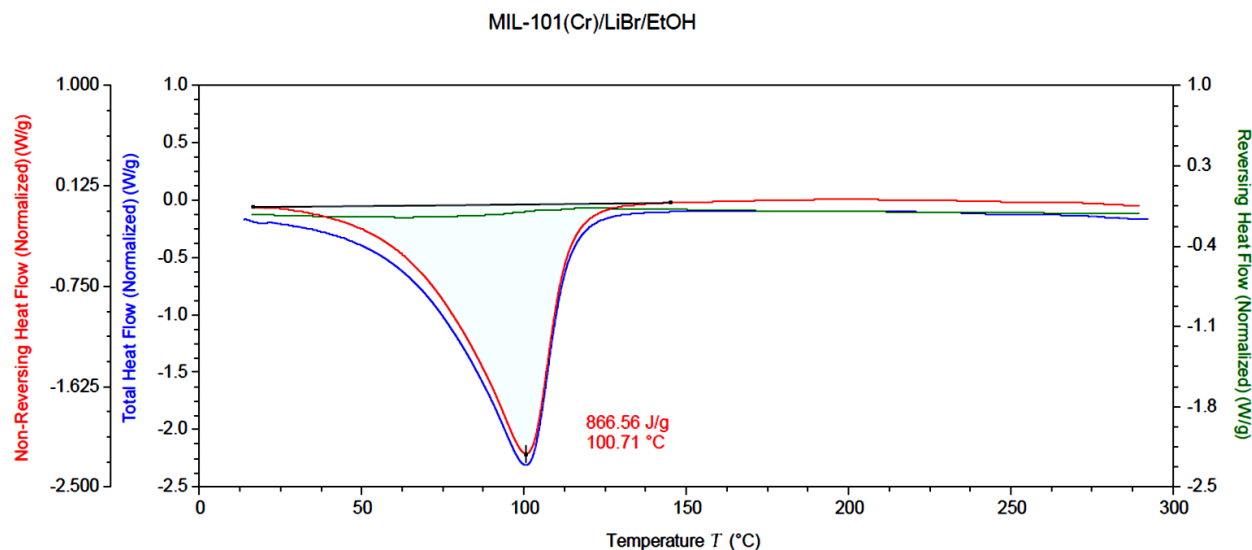
Los materiales saturados en agua se les realizaron estudios de calorimetría diferencial de barrido. Las curvas correspondientes al calor de desorción del MIL-101(Cr) se muestra en la Figura 14. Nótese que el calor reversible asociado con los procesos de deshidratación es muy pequeño sugiriendo que corresponden a cambios de la capacidad calorífica del material (calor sensible,

Cp). El efecto endotérmico con pico en 100 °C comienza desde baja temperatura debido a la evaporación de agua con el aumento de la temperatura. El gradiente de potenciales químicos que se genera en la interfase del sólido y la atmósfera que le rodea es la fuerza motriz que provoca la difusión del agua en forma de vapor, junto a este proceso puede ocurrir condensación capilar en la medida que al agua atraviesa el sólido hacia la interfase. La entalpía medida como el área bajo la curva DSC fue de 728.98 J/g<sub>CSMP</sub> para el MOF puro. Se muestra, a manera de ejemplo, el caso de un compuesto como el MIL-101(Cr)/LiBr/EtOH, Figura 15, donde la entalpía medida fue de 866.56 J/g<sub>CSMP</sub>.



**Figura 14.** Curva de calor no reversible del MOF MIL-101(Cr).

La cantidad de calor no reversible del MIL-101(Cr) se emplea como referencia al comparar las entalpías obtenidas en las mediciones de los CSMP y de esta manera identificar interacciones de las moléculas de agua con las sales impregnadas en el MOF. Para consultar todas las curvas de calor no reversible obtenidas véase el apéndice A.



**Figura 15.** Curva de calorimétrica del compuesto MIL-101(Cr)/LiBr/EtOH.

Los resultados de todas las mediciones de DSC de los compuestos sal en matriz porosa se presentan en la tabla 7.

**Tabla 7.** Medidas de DSC de los compuestos sal en matriz porosa y MIL-101(Cr) puro.

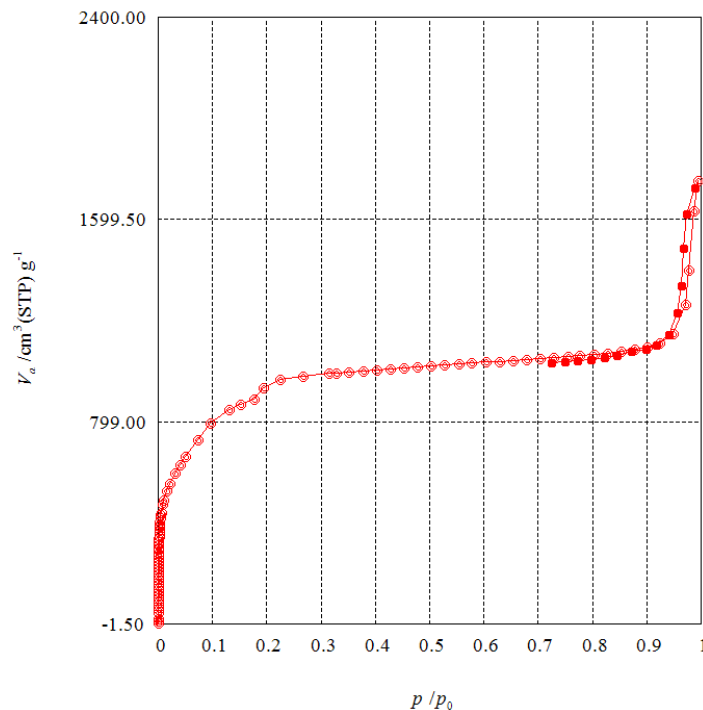
CSMP	% Sal	Entalpía (calor no reversible) (J/g <sub>CSMP</sub> )
MIL-101(Cr)/LiCl/ButOH	2.72	760.32
MIL-101(Cr)/LiCl/EtOH	2.99	1010.2
MIL-101(Cr)/LiCl/H <sub>2</sub> O	1.54	826.76
MIL-101(Cr)/CaCl <sub>2</sub> /ButOH	2.88	1054.3
MIL-101(Cr)/CaCl <sub>2</sub> /EtOH	5.07	907.85
MIL-101(Cr)/CaCl <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	1.78	702.23
MIL-101(Cr)/LiBr/ButOH	5.58	1020.0
MIL-101(Cr)/LiBr/EtOH	3.22	866.56
MIL-101(Cr)/LiBr/H <sub>2</sub> O	6.76	819.14
MOF	0	728.98

Las medidas de las entalpías de los CSMP son mayores a la del MOF puro, lo que se puede atribuir a un aumento de la evolución de calor latente producto a las interacciones de las moléculas de agua con las sales higroscópicas en la matriz porosa. Es de destacar que los CSMP con mayor concentración de CaCl<sub>2</sub> y LiBr no le corresponde el calor de desorción más grande dentro de ese grupo. Debe destacarse que, en límites no muy altos de concentración de sal y

asumiendo que la sal se encuentra dispersa, la entalpía o calor latente de vaporización del agua no se espera que sea una función de la concentración de sal. Los cambios observados pudieran estar correlacionados con el bloqueo de poros en la matriz porosa, disminuyendo la capacidad de difusión de agua y la eficiencia en la transferencia de masa del compuesto. Lo anterior puede confirmarse con las medidas de adsorción de  $N_2$ .

#### 4. 4. Resultados de la caracterización mediante Adsorción de Gases

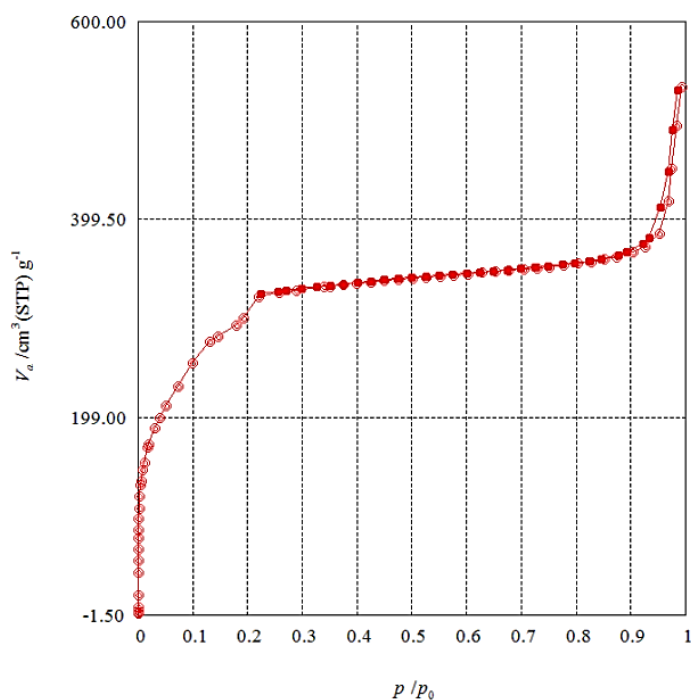
El perfil del isoterma de adsorción de  $N_2$  a 77 K del MOF MIL-101(Cr) sintetizado (figura 16), corresponde al tipo IV para materiales con mesoporos, con acuerdo por el reportado por Khan et al. [66]. La isoterma de adsorción muestra una repentina captura de  $N_2$  en la región de presión relativa ( $P/P_0$ ) baja, luego un incremento gradual en la cantidad adsorbida hasta aproximadamente  $P/P_0 = 0.3$ , indicativo de la presencia de microporos en la estructura [41].



**Figura 16.** *Isoterma de adsorción del MOF MIL-101(Cr).*

Los isothermas de adsorción de los CSMP tienen el mismo perfil de comportamiento que el MIL-101(Cr), como se ve en la figura 17 para el compuesto MIL-101(Cr)/LiBr/EtOH. Para consultar todos los isothermas de adsorción obtenidos véase el apéndice B.

El área superficial y el volumen total de poro calculado experimentalmente para el MOF MIL-101(Cr) puro fue de  $3248 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y  $2.6 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente. En el caso de los CSMP, se espera que las áreas superficiales y el volumen total de poro disminuyan a causa de la presencia de las sales higroscópicas dentro de la estructura. En la tabla 8 se reúne la información acerca del área superficial y el volumen total de poro de cada CSMP y su cambio porcentual con respecto al MIL-101(Cr) puro. En la mayoría de los CSMP se presenta disminución en el área superficial y volumen total de poro. *El CSMP que presentó mayor disminución de área superficial y volumen total de poro con respecto al MIL-101(Cr) fue el MOF/LiBr/EtOH con cantidades de 64.2% y 69.15%, respectivamente.* Es importante hacer mención que, al comparar los CSMP con LiBr impregnado, el CSMP MOF/LiBr/EtOH fue aquel con el menor porcentaje en masa de LiBr impregnado en el MOF (tabla 5), el cual puede atribuirse a mayor obstrucción de los poros, bloqueando los canales de la matriz porosa.



**Figura 17.** *Isoterma de adsorción del compuesto MIL-101(Cr)/LiBr/EtOH.*



**Tabla 8.** Áreas superficiales y volumen total de poro del MIL-101(Cr) y los CSMP.

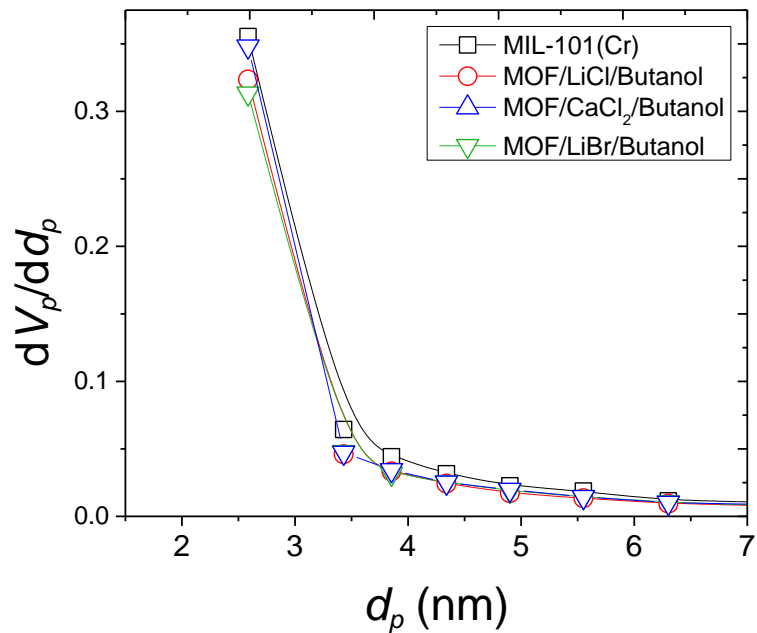
CSMP	Área sup. <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Vol. total de Poro (cm <sup>3</sup> /g)	Δ Área sup. <sub>BET</sub> (%)	Δ Vol. total de poro (%)
MIL-101(Cr)/LiCl/ButOH	2492.60	2.35	-23.40	-9.98
MIL-101(Cr)/LiCl/EtOH	1341.40	1.01	<b>-58.78</b>	<b>-61.23</b>
MIL-101(Cr)/LiCl/H <sub>2</sub> O	2554.90	1.53	-21.49	-41.49
MIL-101(Cr)/CaCl <sub>2</sub> /ButOH	2331.30	3.42	-28.36	+30.98
MIL-101(Cr)/CaCl <sub>2</sub> /EtOH	1377.20	1.11	<b>-57.68</b>	<b>-57.67</b>
MIL-101(Cr)/CaCl <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	2071.60	1.22	-36.34	-53.37
MIL-101(Cr)/LiBr/ButOH	2247.20	2.04	-30.94	-21.94
MIL-101(Cr)/LiBr/EtOH	1166.10	0.81	<b>-64.17</b>	<b>-69.15</b>
MIL-101(Cr)/LiBr/H <sub>2</sub> O	3578.20	2.15	9.96	+17.83
MIL-101(Cr)	<b>3254.10</b>	<b>2.61</b>		

Los resultados correspondientes a la distribución de tamaño de poro fueron agrupados en relación con el solvente empleado en el proceso de impregnación del CSMP, tomando como referencia la distribución de tamaño de poro correspondiente al MIL-101(Cr) puro. El solvente que presentó mayor tendencia en la disminución de poro, en especial al correspondiente al diámetro de poro ~ 2.5 nm fue el etanol (figura 18), lo cual concuerda con la disminución en el volumen total de poro presentando en la tabla 8, siendo los CSMP con las mayores disminuciones en el área superficial y el volumen total de poro aquellos impregnados con etanol.

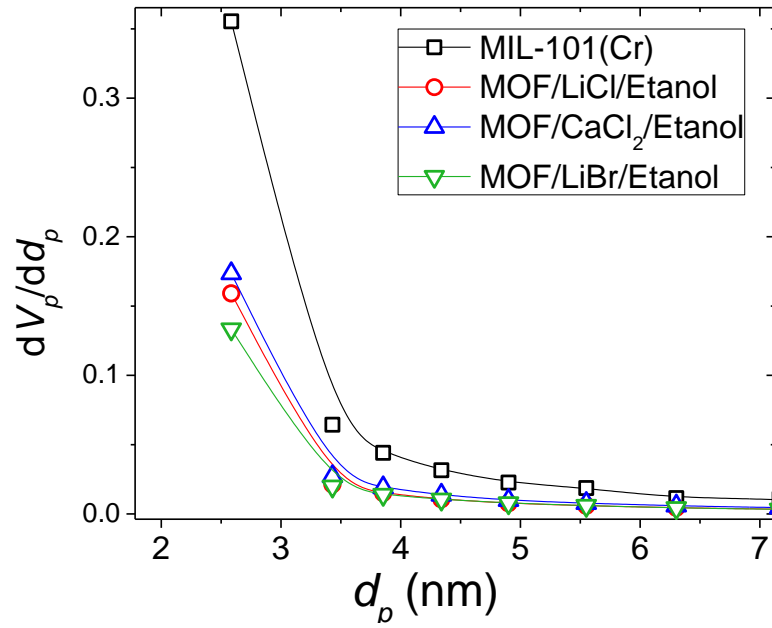
Los CSMP impregnados empleando n-butanol (figura 18), al igual que en el caso del etanol (figura 19), muestran tendencia a disminuir el volumen de poro correspondiente al diámetro de poro ~ 2.5 nm; sin embargo, esta tendencia no es tan marcada como en el caso del etanol. Esto puede ser debido a una mejor dispersión de las sales en el interior del MOF, alcanzando sitios más profundos de la matriz porosa y generando películas de sal más delgadas impregnadas en los poros. Un comportamiento de este tipo tendría sentido si se piensa que la supersaturación en butanol se espera que sea mayor debido a menor solubilidad en este.

El comportamiento en la distribución de tamaño de poro de los CSMP en donde se usó agua como solvente de impregnación (figura 20) fue diferente a los dos casos anteriores. El volumen correspondiente a poros de diámetro de poro ~ 2.5 nm aumenta para las sales de LiCl y LiBr, siendo el CaCl<sub>2</sub> la sal que presenta un volumen menor al MOF puro. Esto puede deberse a dos posibles situaciones: i) colapso estructural de la matriz porosa y ii) impregnación de sal en la

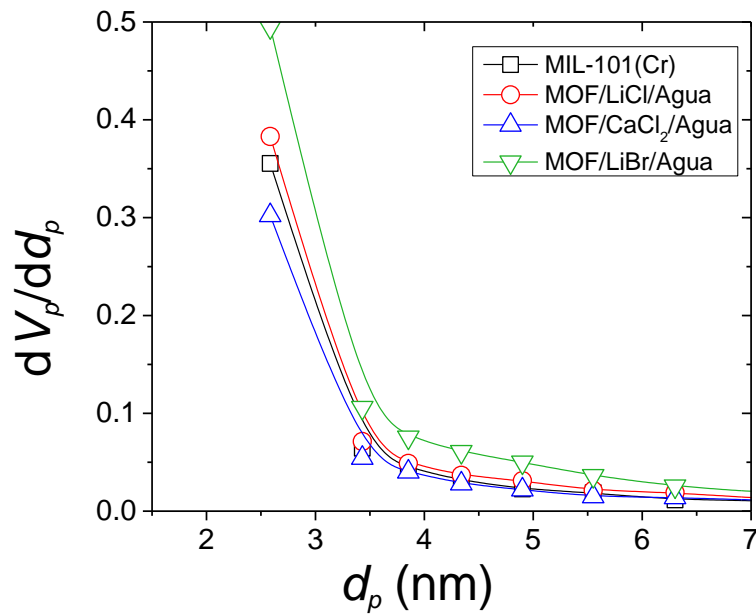
superficie porosa, generando nuevos poros. Para confirmar lo anterior se necesita realizar otras mediciones empleando técnicas que permitan indicar en qué sitios se impregnaron las sales, tales como Microscopía Electrónica de Transmisión en Alta Resolución (HRTEM, a bajo voltaje de aceleración) y Dispersión de Rayos X de Bajo Ángulo (SAXS) con neutrones.



**Figura 18.** Distribución de tamaño de poro de los CSMP impregnados con butanol.



**Figura 19.** Distribución de tamaño de poro de los CSMP impregnados con etanol.



**Figura 20.** Distribución de tamaño de poro de los CSMP impregnados con agua.

#### 4. 5. Análisis de resultados

Como puede constatarse tratar de tener un panorama bien definido de las tendencias observadas es difícil pues algunas tendencias no son intuitivamente esperadas. En relación con los porcentajes masa de las sales presentes en los CSMP que fueron presentados en las tablas 4, 5 y 6, el solvente empleado con los mayores porcentajes en masa correspondiente a cada sal fue el etanol, seguido por el n-butanol y por último el agua. El etanol y n-butanol mostraron las mayores cantidades de impregnación en las sales de LiCl y CaCl<sub>2</sub>, mientras que el agua registró la mayor cantidad de LiBr impregnada. El n-butanol fue el solvente con rendimiento intermedio en todas las pruebas de impregnación. Sin embargo, en los CSMP en los que el solvente de impregnación fue el etanol, resultaron con las disminuciones más grandes de área superficial y volumen total de poro en comparación con los CSMP en los que se emplearon n-butanol y agua. El n-butanol fue el solvente con el segundo mejor rendimiento en la impregnación de sales (porcentaje masa) y sus disminuciones en el área superficial y volumen total de poro son menores en comparación con aquellos en los que se empleó etanol, siendo esto confirmado por la distribución de tamaño de poro presentados en la figura 18 para el n-butanol y en la figura 19 para el etanol.

Los resultados de DSC correspondiente al calor de desorción no reversible (tabla 7) y la relación del porcentaje másico de la sal con respecto a los cambios en el área superficial y volumen de poro de los CSMP (tabla 9), muestran que si el CSMP posee porcentajes de masa de sal relativamente bajos le puede corresponder una cantidad de calor de desorción comparable o incluso mayor a otro CSMP con mayor porcentaje de la misma sal en el compuesto. Al recurrir a las medidas de adsorción de N<sub>2</sub>, se considera que esto puede deberse al bloqueo de poros, reduciendo la capacidad de transferencia de masa dentro del compuesto. Los difractogramas en modo bajo ángulo correspondientes a las intensidades de los picos y a las líneas de fondo proporcionaron información acerca de mayor impregnación de las sales en los mesoporos de 2.9 nm en relación con los mesoporos de mayor tamaño (3.4 nm). La línea de fondo con señal negativa, lo que sugiere que hay más sal afuera de los poros que dentro del poro, es el correspondiente al MOF/CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (figura 12). El postulado anterior puede ser confirmado con las mediciones de área superficial y volumen total de poro. Como se puede observar en la tabla 9, el MOF/CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O fue el CSMP con menor porcentaje de CaCl<sub>2</sub> impregnada (1.78%); sin embargo, su disminución de área superficial y volumen total de poro fueron solamente superados

por el MOF/CaCl<sub>2</sub>/EtOH con un porcentaje masa de 5.07% de sal, indicando que probablemente el CaCl<sub>2</sub> se impregnó superficialmente en la matriz porosa, bloqueando los poros del MOF ocasionando disminución el área superficial y volumen total de poro disponible en el MOF. Por lo anterior, se puede considerar que el agua y el n-butanol tienen mejor rendimiento en la difusión del CaCl<sub>2</sub> dentro de la matriz porosa que el etanol.

**Tabla 9.** Comparación porcentaje masa de sal, cambios en el área superficial y volumen total de poro.

CSMP	% Sal	Δ Área sup.BET (%)	Δ Vol. total de poro (%)
MIL-101(Cr)/LiCl/ButOH	2.72	-23.40	-9.98
MIL-101(Cr)/CaCl <sub>2</sub> /ButOH	2.88	-28.36	30.98
MIL-101(Cr)/LiBr/ButOH	5.58	-30.94	-21.94
MIL-101(Cr)/LiCl/EtOH	2.99	-58.78	-61.23
MIL-101(Cr)/CaCl <sub>2</sub> /EtOH	5.07	-57.68	-57.37
MIL-101(Cr)/LiBr/EtOH	3.22	-64.17	-69.15
MIL-101(Cr)/LiCl/H <sub>2</sub> O	1.54	-21.49	-41.49
MIL-101(Cr)/CaCl <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	1.78	-36.34	-53.37
MIL-101(Cr)/LiBr/H <sub>2</sub> O	6.76	9.96	-17.83
MIL-101(Cr)	0		

Si se toma en cuenta el factor de la viscosidad del solvente empleado, utilizando la ecuación de Stokes-Einstein, la cual relaciona el coeficiente de difusión, la viscosidad y temperatura del medio por medio de la ecuación:  $D = \frac{kT}{6\pi\eta a}$ , donde “a” es el radio del ion, “T” es la temperatura y “η” es la viscosidad del solvente [63]. Siendo el ion de bromo el de mayor dimensión y el n-butanol el solvente más viscoso de los 3 empleados, se pueden considerar sus efectos en la impregnación de sal en el MOF. El agua y etanol tienen viscosidades parecidas que es menor que la del butanol, el agua por ejemplo fue el que presentó menor impregnación de las sales de cloruro, por lo que la viscosidad no parece un parámetro que influyera considerablemente en el proceso. Considerando la temperatura, se realizó un proceso de impregnación con el n-butanol, el solvente más viscoso, y LiBr, el anión más grande. Esta vez la única modificación al proceso de impregnación fue llevar a cabo la interacción a 80°C.

En la tabla 10 se muestran los porcentajes masa obtenidos mediante SEM-EDS del CSMP MOF/LiBr/ButOH impregnado a 80°C. El porcentaje promedio de masa obtenido fue 6.26% de

la masa total del CSMP, el cuál es un 12% mayor al obtenido con el proceso de impregnación del LiBr empleando n-butanol a 25°C, lo que demuestra que la temperatura del solvente no es un factor que influya considerablemente en la difusión de las sales dentro de los poros de la matriz porosa en el rango de 25-80 °C. Por lo anterior, la impregnación de las sales probablemente depende de otras propiedades fisicoquímicas que de forma sinérgica pueden modular la interacciones y la efectividad del proceso.

**Tabla 10.** Porcentaje masa del **LiBr** en el CSMP usando n-butanol como solvente a 80°C.

Muestra LiBr@MOF- solvente	Porcentaje masa de la sal en el CSMP (%)					
	P1	P2	P3	Promedio por muestra	Promedio global por solvente	Desviación estándar
MOF-ButOH-80	5.64	6.74	6.16	6.18	6.26	0.66
	6.99	5.87	6.16	6.34		

## 5.- Conclusiones

- Se sintetizó el MOF MIL-101(Cr) mediante el método hidrotermal asistido por microondas con un rendimiento de 32.14%. Al impregnar el MOF con distintas sales higroscópicas, las propiedades fisicoquímicas de los solventes empleados modulan la impregnación de la sal dentro de la matriz porosa.
- De acuerdo con los resultados de DRX, la impregnación de la sal en la estructura del MIL-101(Cr) parece darse mayormente en los poros de 2.9 nm. Este fenómeno pudiera estar relacionado con la mayor interconexión de estos poros.
- El solvente con mayor disminución en la cantidad de área superficial y volumen total de poro fue el etanol.
- Al emplear agua y etanol como solventes puede causar que la impregnación de la sal sea de carácter superficial, tal y como se muestra en los difractogramas en modo bajo ángulo.
- El solvente con el segundo mejor rendimiento en la impregnación de sales y poca disminución de área superficial y volumen total de poro fue el n-butanol, dispersando de mejor forma la sal y así mejorar su difusión dentro de la estructura porosa. La distribución de tamaño de poro de los CSMP/Butanol sugiere que las capas de sal impregnadas son más finas que las obtenidas con el etanol y agua.
- La viscosidad y la temperatura de los solventes empleados (entre 25-80 °C) no influyen considerablemente en el mecanismo de impregnación del presente caso de estudio.

## 6.- Referencias bibliográficas

1. Wang, R. and R. Oliveira, *Adsorption refrigeration—An efficient way to make good use of waste heat and solar energy* ☆. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2006. **32**(4): p. 424-458.
2. Mekonnen, M.M. and A.Y. Hoekstra, *Four billion people facing severe water scarcity*. *Science Advances*, 2016. **2**
3. *Programa especial de cambio climático 2014-2018*, S.d.M.A.y.R. Naturales, Editor. 2014: Ciudad de México.
4. Khutia, A., et al., *Water Sorption Cycle Measurements on Functionalized MIL-101Cr for Heat Transformation Application*. *Chemistry of Materials*, 2013. **25**(5): p. 790-798.
5. Rieth, A.J., et al., *Record Atmospheric Fresh Water Capture and Heat Transfer with a Material Operating at the Water Uptake Reversibility Limit*. *ACS Cent Sci*, 2017. **3**(6): p. 668-672.
6. Majumder, M., et al., *Enhanced flow in carbon nanotubes*. *Nature*, 2005. **438**(7064): p. 44-44.
7. Holt, J.K., et al., *Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes*. *Science*, 2006. **312**(5776): p. 1034-1037.
8. Alabarse, F., et al., *Freezing of water confined at the nanoscale*. *Physical review letters*, 2012. **109**(3): p. 035701.
9. Fumagalli, L., et al., *Anomalously low dielectric constant of confined water*. *Science*, 2018. **360**(6395): p. 1339-1342.
10. *Sorbents*. 2016; Available from: <https://archive.epa.gov/emergencies/content/learning/web/html/sorbents.html>.
11. Adebajo, M.O., et al., *Porous Materials for Oil Spill Cleanup A Review of Synthesis*. *Journal of Porous Materials*, 2003. **10**: p. 159–170.
12. Diehl, D.M., *Sorptive Extraction Methods*. 2000: p. 1-7.
13. Lee, S.C., et al., *CO2 Absorption and Regeneration using Na and K Based Sorbents*, in *Carbon Dioxide Utilization for Global Sustainability, Proceedings of 7th the International Conference on Carbon Dioxide Utilization*. 2004. p. 527-530.
14. Silva-Sánchez, J.L., *Síntesis y caracterización de enrejados organometálicos para su posible uso en almacenamiento de hidrógeno*. 2014, Instituto Politécnico Nacional: Ciudad de México.
15. Clarke, C., *Zeolites: Take off for the Tuff Guys*. *Industrial Mineral*, 1980. **149**: p. 21-32.
16. Curi, A., et al., *Las zeolitas y su aplicación en la descontaminación de efluentes mineros*. *Información Tecnológica* 2006. **17**: p. 111-118.
17. Payra, P. and P. Dutta, *Zeolites: A primer.*, in *Handbook of Zeolite Science and Technology* M. Dekker, Editor. 2003: United States p. 1-19.
18. *Zeolite*. 2020 [cited 2020; Available from: <https://en.wikipedia.org/wiki/Zeolite>.
19. Tchernev, D.I., *Solar Energy Application of Natural Zeolites*, in *Natural zeolite: occurrence, properties and use*, P. Press, Editor. 1978: Oxford, England. p. 479-480.
20. Bosch, P. and I. Schifter, *Uso de las Zeolitas.*, in *La Zeolita*, F.d.C. Económica., Editor. 2003: Ciudad de México, México. p. 54-55.
21. *<Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework.pdf>*.

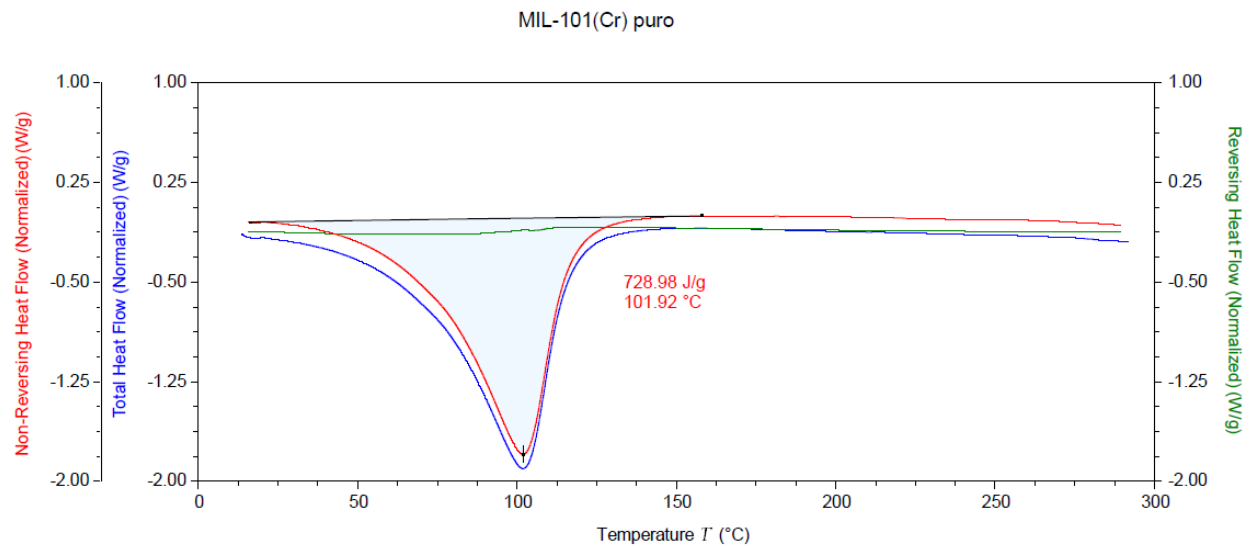


22. *Silice gel*. 2020 2020]; Available from: [https://en.wikipedia.org/wiki/Silica\\_gel](https://en.wikipedia.org/wiki/Silica_gel).
23. Mokhatab, S., W.A. Poe, and J.Y. Mak, *Natural Gas Dehydration and Mercaptans Removal*, in *Handbook of Natural Gas Transmission and Processing*. 2019. p. 307-348.
24. Yu, J. and R. Xu, *Insight into the construction of open-framework aluminophosphates*. *Chem Soc Rev*, 2006. **35**(7): p. 593-604.
25. Thomas, J.M., et al., *Molecular Sieve Catalysts for the Regioselective and Shape Selective Oxyfunctionalization of Alkanes in Air*. *Accounts of Chemical Research*, 2001. **34**: p. 191-200.
26. Davis, M.E., *Ordered porous materials for emerging applications*. *Nature*, 2002. **417**: p. 813-821.
27. Férey, G., *Metal-organic frameworks: the young child of the porous solids family*, in *From Zeolites to Porous MOF Materials – the 40th Anniversary of International Zeolite Conference*, Elsevier, Editor. 2007: Oxford, Inglaterra. p. 66-84.
28. Loiseau, T., et al., *A rationale for the large breathing of the porous aluminum terephthalate (MIL-53) upon hydration*. *Chemistry*, 2004. **10**(6): p. 1373-82.
29. Jeremias, F., et al., *MIL-100(Al, Fe) as water adsorbents for heat transformation purposes—a promising application*. *J. Mater. Chem.*, 2012. **22**(20): p. 10148-10151.
30. Barthelet, K., et al., *A Breathing Hybrid Organic - Inorganic Solid with Very Large Pores and High Magnetic Characteristics*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002. **41**: p. 281-284.
31. Chui, S.S.-Y., et al., *A chemical functionalizable nanoporous material [Cu<sub>3</sub>(TMA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>*. *Science*, 1999. **283**: p. 1148-1150.
32. Férey, G. and C. Serre, *Large breathing effects in three-dimensional porous hybrid matter: facts, analyses, rules and consequences*. *Chem Soc Rev*, 2009. **38**(5): p. 1380-99.
33. Férey, G., et al., *A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area*. *Science*, 2005. **309**: p. 2040-2042.
34. Küsgens, P., et al., *Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009. **120**(3): p. 325-330.
35. Bordiga, S., et al., *Adsorption properties of HKUST-1 toward hydrogen and other small molecules monitored by IR*. *Phys Chem Chem Phys*, 2007. **9**(21): p. 2676-85.
36. Li, J.R., R.J. Kuppler, and H.C. Zhou, *Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks*. *Chem Soc Rev*, 2009. **38**(5): p. 1477-504.
37. Horcajada, P., et al., *Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging*. *Nat Mater*, 2010. **9**(2): p. 172-8.
38. Ehrenmann, J., S.K. Henninger, and C. Janiak, *Water Adsorption Characteristics of MIL-101 for Heat-Transformation Applications of MOFs*. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2011. **2011**(4): p. 471-474.
39. Alaerts, L., et al., *Probing the Lewis acidity and catalytic activity of the metal-organic framework [Cu<sub>3</sub>(btc)<sub>2</sub>] (BTC=benzene-1,3,5-tricarboxylate)*. *Chemistry*, 2006. **12**(28): p. 7353-63.
40. Zhao, T., et al., *High Yield, Fluoride-Free and Large-Scale Synthesis of MIL-101(Cr)*. *Dalton Transactions*, 2015. **44**: p. 16791-16801.
41. Akiyama, G., et al., *Effect of functional groups in MIL-101 on water sorption behavior*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012. **157**: p. 89-93.
42. Shi, W., et al., *Water sorption properties of functionalized MIL-101(Cr)-X (X=-NH<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, H, -CH<sub>3</sub>, -F) based composites as thermochemical heat storage materials*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019. **285**: p. 129-136.

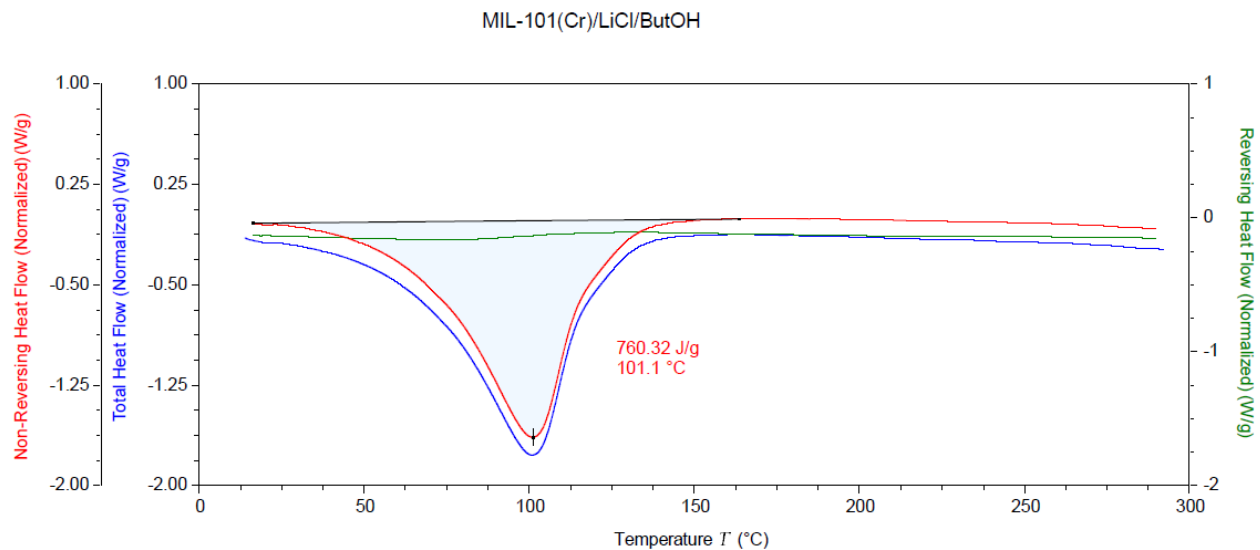
43. Khan, N.A. and S.H. Jung, *Phase-Transition and Phase-Selective Synthesis of Porous Chromium-Benzenedicarboxylates*. *Crystal Growth & Design*, 2010. **10**(4): p. 1860-1865.
44. Furukawa, H., *Synthesis and characterization of metal-organic frameworks*, in *Gas adsorption in metal-organic frameworks fundamental and applications*, C. Press, Editor. 2019: Boca Raton, United States. p. 19-81.
45. Feng, S.H. and G.H. Li, *Hydrothermal and Solvothermal Syntheses*, in *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*. 2017. p. 73-104.
46. *Síntesis Solvotermal*. 2020 [cited 2020; Available from: [https://es.wikipedia.org/wiki/S%C3%ADntesis\\_solvotermal](https://es.wikipedia.org/wiki/S%C3%ADntesis_solvotermal)]
47. Ameta, S.C., *Introducción*, in *Microwave-Assisted Organic Synthesis: A Green Chemical Approach* C. Press, Editor. 2015: Boca Raton, United States. p. 2-13.
48. Khan, N.A. and S.H. Jung, *Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction*. *Coordination Chemistry Reviews*, 2015. **285**: p. 11-23.
49. Collins, M.J., *Introduction to microwave chemistry*, in *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light* C. Publishing, Editor. 2002: United States. p. 11-27.
50. de la Hoz, A., A. Díaz-Ortiz, and A. Moreno, *Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects*. *Chemical Society Reviews*, 2005. **34**: p. 164-178.
51. Grewal, A.S., et al., *Microwave assisted synthesis: A green chemistry approach*. *International Research Journal of Pharmaceutical and Applied Sciences*, 2013. **3**: p. 278-285.
52. Aristov, Y.I., et al., *Selective water sorbents for multiple applications, I. CaCl<sub>2</sub> confined in mesopores of silica gel: Sorption properties*. *Reaction Kinetics & Catalysis Letters*, 1996. **59**(2): p. 325-333.
53. Aristov, Y.I., et al., *A family of new working materials for solid sorption air conditioning systems*. *Applied Thermal Engineering*, 2002. **22**: p. 191-204.
54. Garzón-Tovar, L., et al., *Composite Salt in Porous Metal-Organic Frameworks for Adsorption Heat Transformation*. *Advanced Functional Materials*, 2017. **27**(21).
55. Grekova, A., L. Gordeeva, and Y. Aristov, *Composite sorbents "Li/Ca halogenides inside Multi-wall Carbon Nano-tubes" for Thermal Energy Storage*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016. **155**: p. 176-183.
56. Gordeeva, L.G. and Y.I. Aristov, *Composites 'salt inside porous matrix' for adsorption heat transformation: a current state-of-the-art and new trends*. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 2012. **7**(4): p. 288-302.
57. Sharonov, V.E. and Y.I. Aristov, *Ammonia adsorption by MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> and BaCl<sub>2</sub> confined to porous alumina: the fixed bed adsorber*. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2005. **85**(1): p. 183-188.
58. Ristic, A. and N. Zabukovec Logar, *New Composite Water Sorbents CaCl(2)-PHTS for Low-Temperature Sorption Heat Storage: Determination of Structural Properties*. *Nanomaterials (Basel)*, 2018. **9**(1).
59. Gordeeva, L., et al., *Composites "binary salts in porous matrix" for adsorption heat transformation*. *Applied Thermal Engineering*, 2013. **50**(2): p. 1633-1638.
60. Permyakova, A., et al., *Design of salt-metal organic framework composites for seasonal heat storage applications*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017. **5**(25): p. 12889-12898.

61. Shere, L., et al., *Synthesis and Characterization of Thermochemical Storage Material Combining Porous Zeolite and Inorganic Salts*. Heat Transfer Energy, 2019. **40**: p. 1176-1181.
62. Reichardt, C. and T. Welton, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry* ed. W.-V.V.C. KGaA. 2011, Weinheim, Germany.
63. Levine, I.N., *Physical Chemistry*, ed. McGraw-Hill. 2009, United States.
64. *Electric Dipole Moment*. 2020; Available from: [https://en.wikipedia.org/wiki/Electric\\_dipole\\_moment#Dipole\\_moments\\_of\\_molecules](https://en.wikipedia.org/wiki/Electric_dipole_moment#Dipole_moments_of_molecules).
65. Moldoveanu, S.C. and V. David, *Mobile Phases and Their Properties*, in *Essentials in Modern HPLC Separations*. 2013. p. 363-447.
66. Khan, N.A., et al., *Facile synthesis of nano-sized metal-organic frameworks, chromium-benzenedicarboxylate, MIL-101*. Chemical Engineering Journal, 2011. **166**(3): p. 1152-1157.
67. Pauw, B.R., *How to do a perfect SAXS measurement*. 2011.

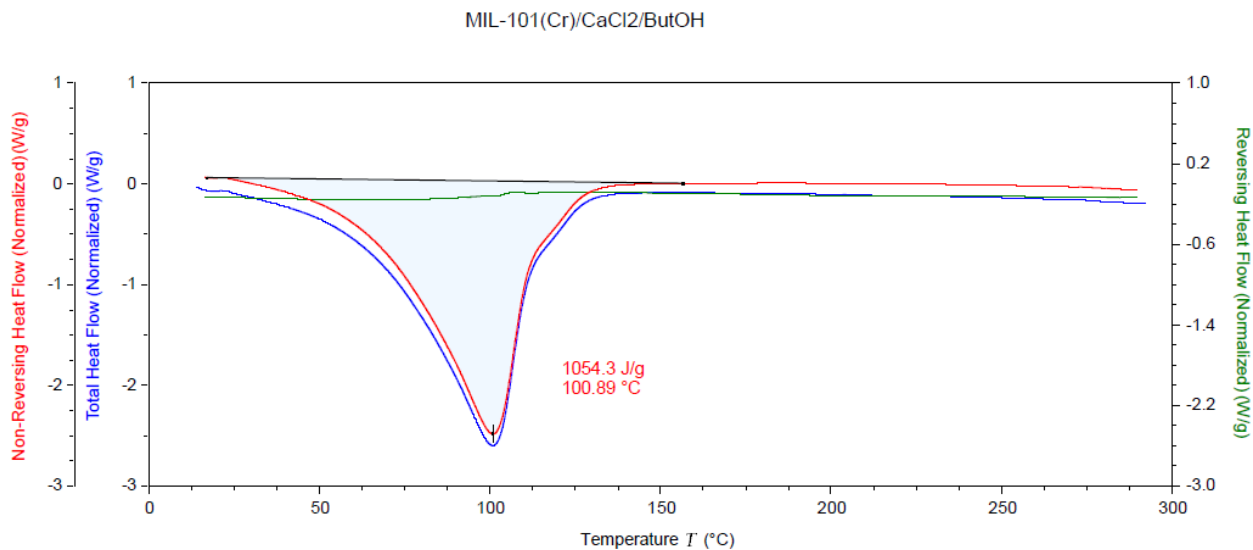
## Apéndice A: Curvas de flujos de calor total, no reversible y reversible



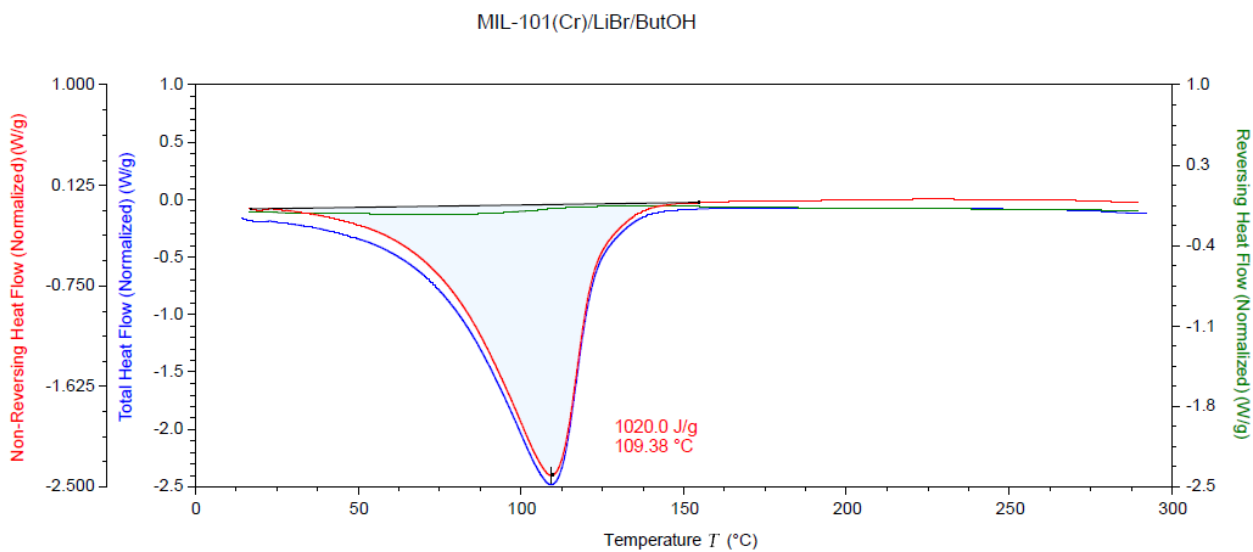
**Figura 1A.** Curva de calor no reversible del MOF MIL-101(Cr).



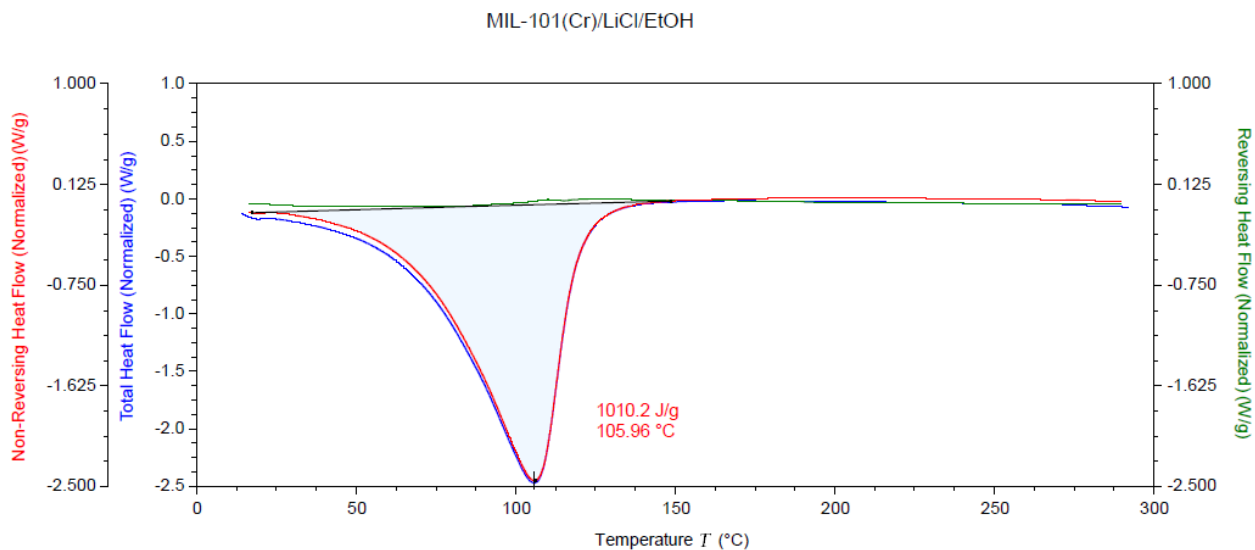
**Figura 2A.** Curva de calor no reversible del compuesto MIL-101(Cr)/LiCl/ButOH.



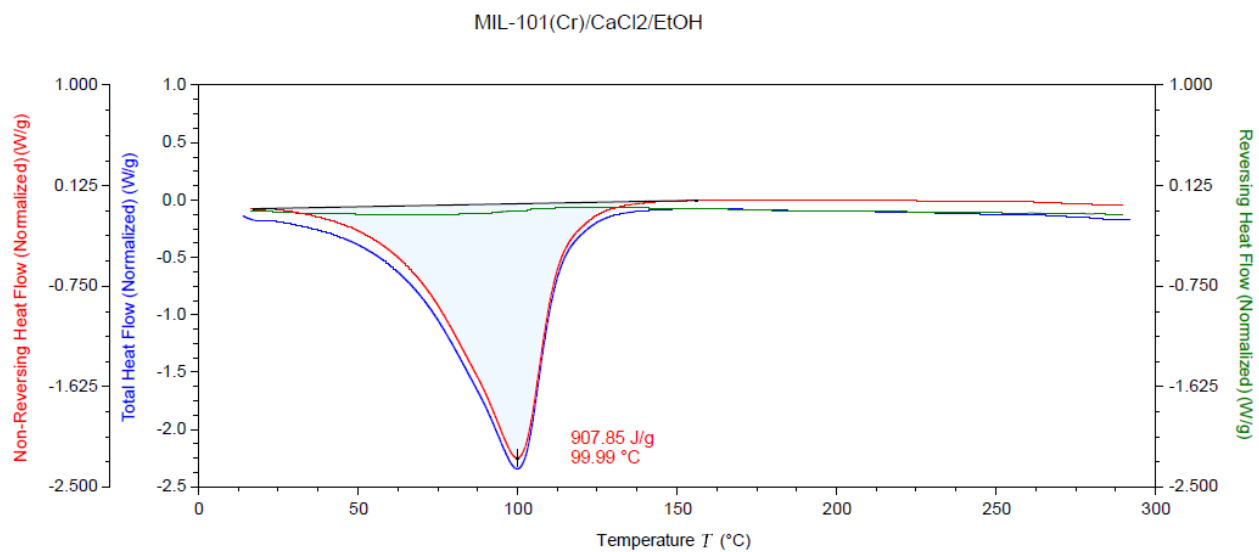
**Figura 3A.** Curva de calor no reversible del compuesto MIL-101(Cr)/CaCl<sub>2</sub>/ButOH.



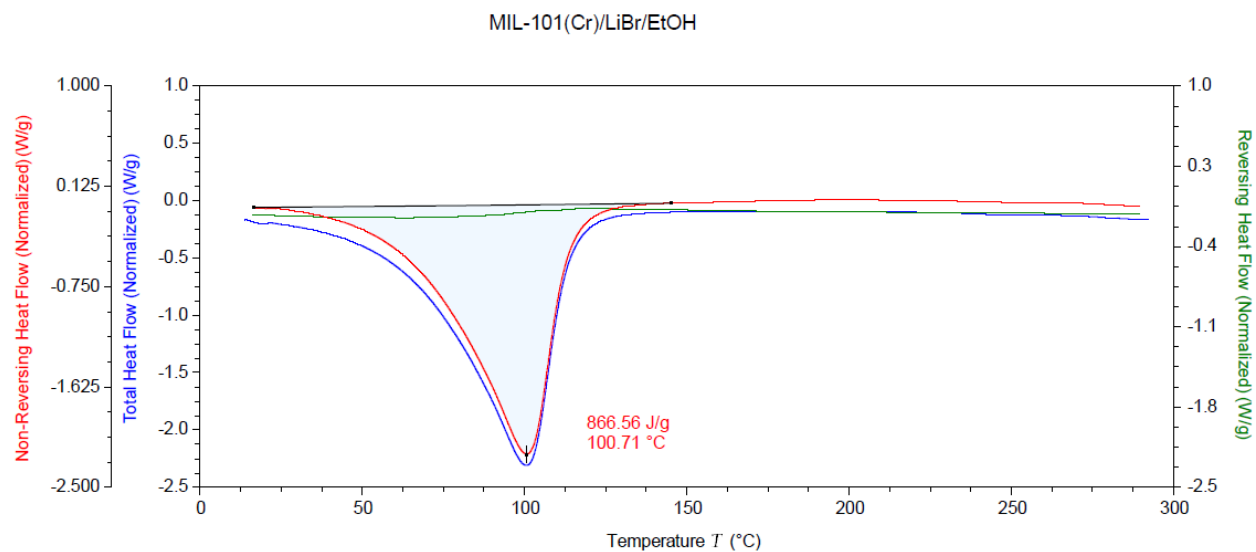
**Figura 4A.** Curva de calor no reversible del compuesto MIL-101(Cr)/LiBr/ButOH.



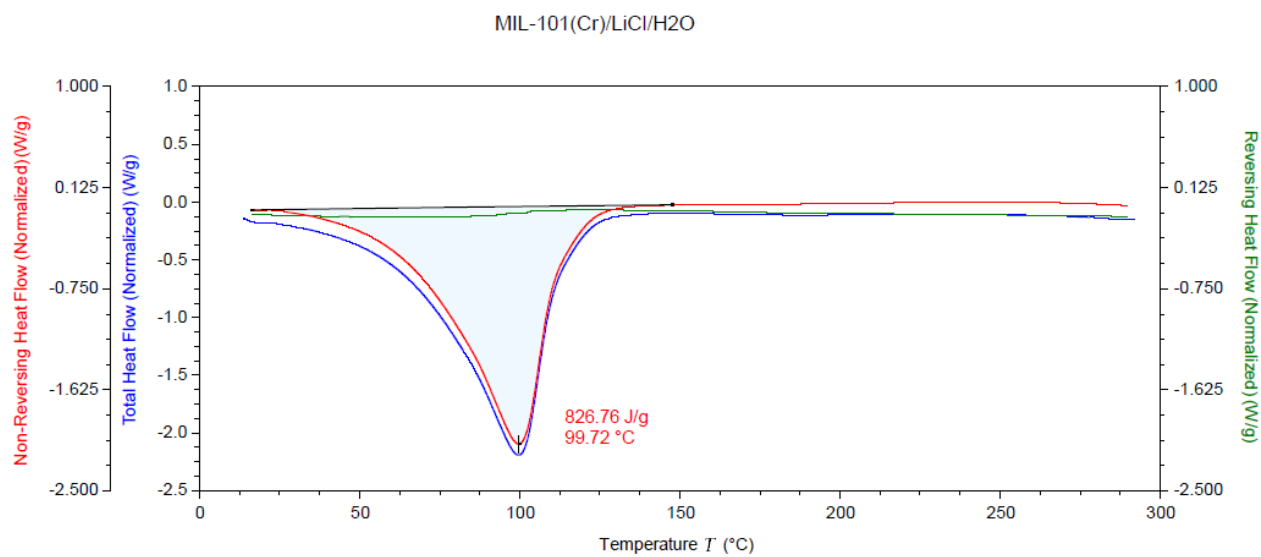
**Figura 5A.** Curva de calor no reversible del compuesto MIL-101(Cr)/LiCl/EtOH.



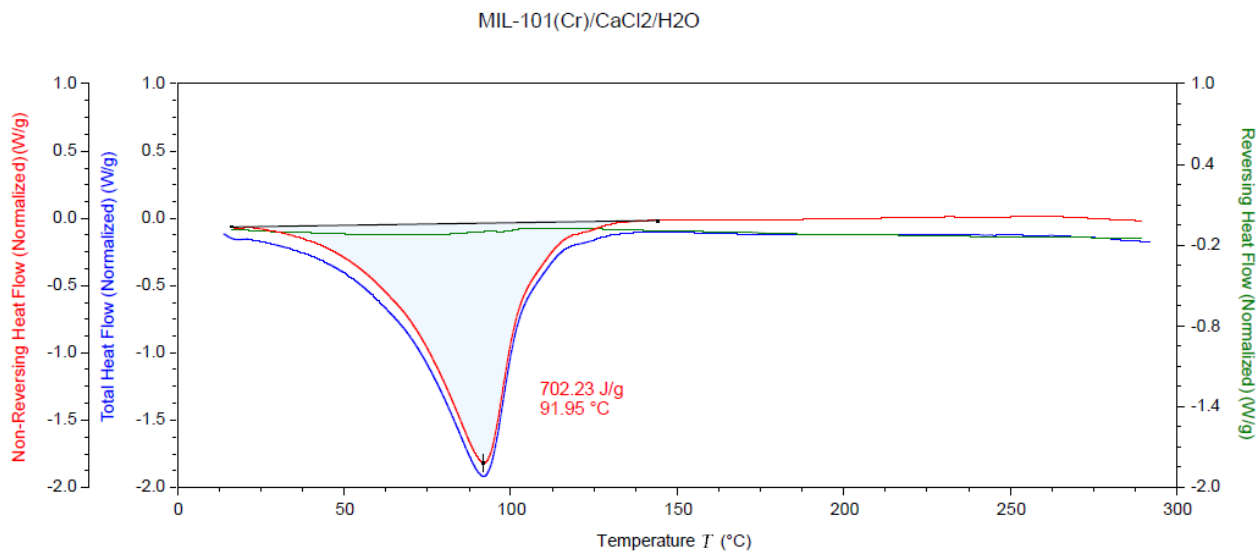
**Figura 6A.** Curva de calor no reversible del compuesto MIL-101(Cr)/CaCl<sub>2</sub>/EtOH.



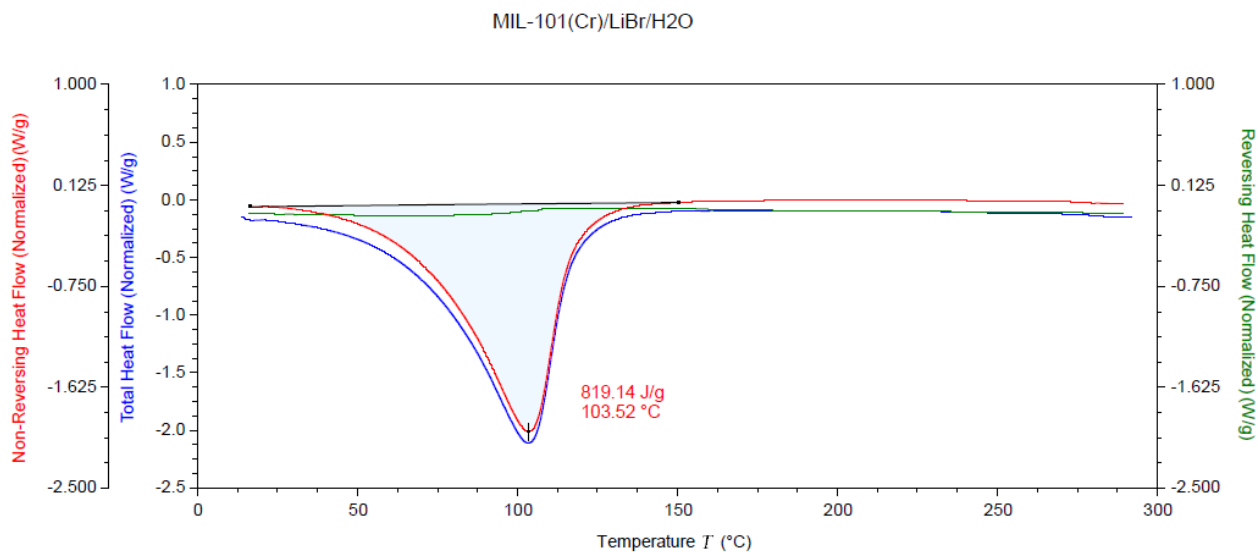
**Figura 7A.** Curva de calor no reversible del compuesto MIL-101(Cr)/LiBr/EtOH.



**Figura 8A.** Curva de calor no reversible del compuesto MIL-101(Cr)/LiCl/H<sub>2</sub>O.



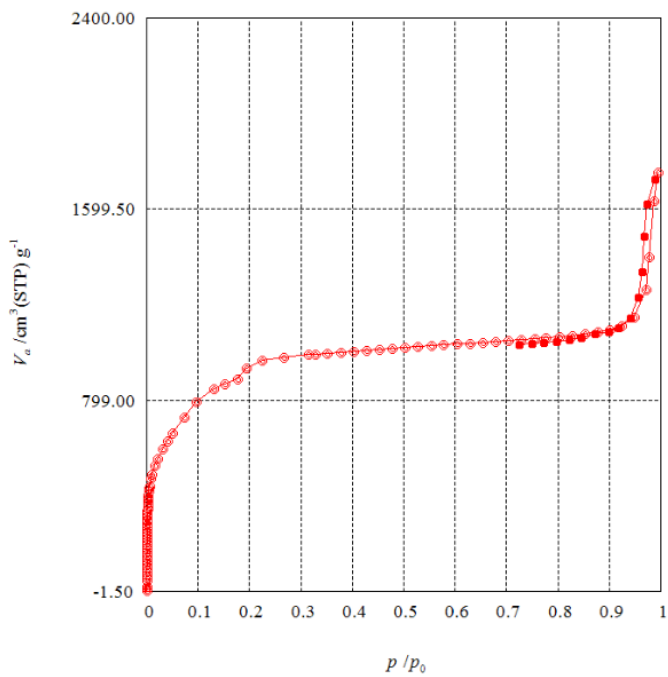
**Figura 9A.** Curva de calor no reversible del compuesto MIL-101(Cr)/CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O.



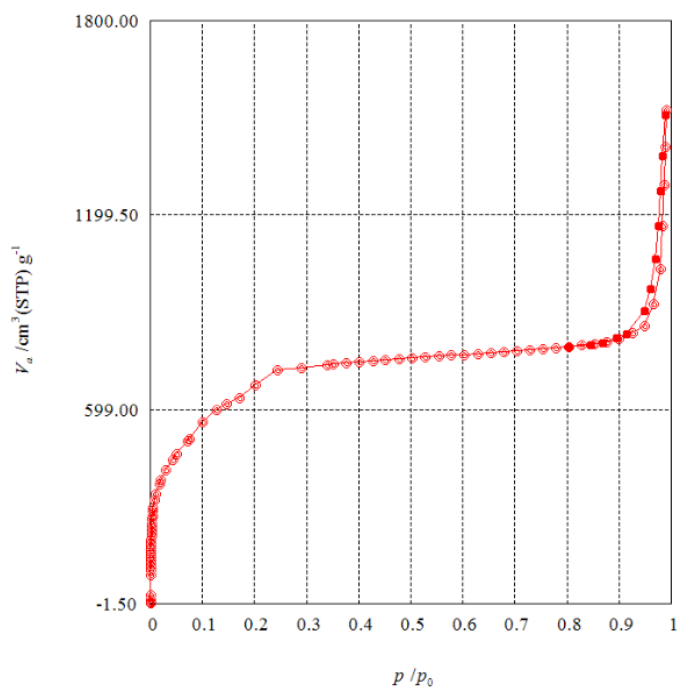
**Figura 10A.** Curva de calor no reversible del compuesto MIL-101(Cr)/LiBr/H<sub>2</sub>O.



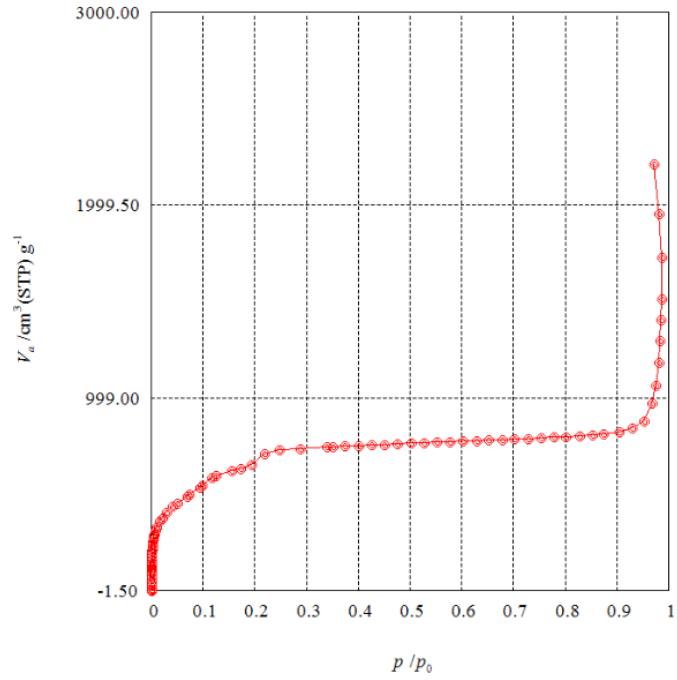
## Apéndice B: Isotermas de adsorción



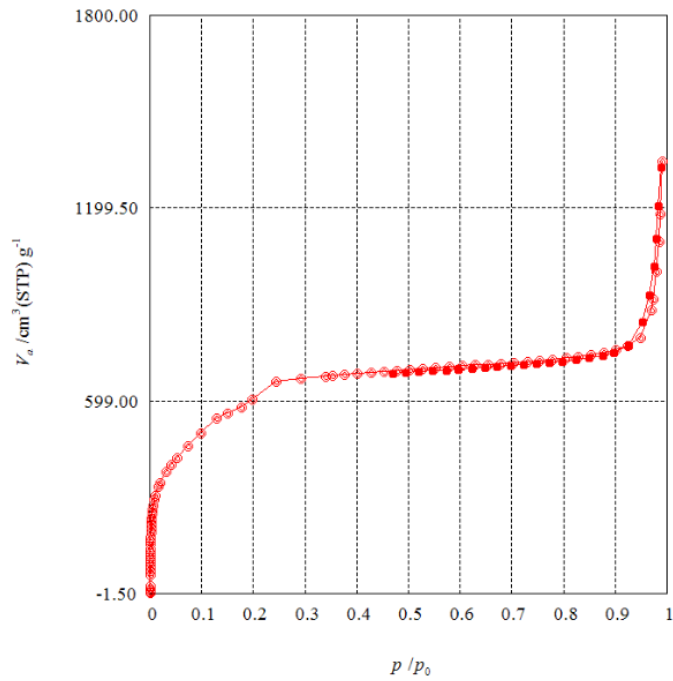
**Figura 1B.** *Isoterma de adsorción del MIL-101(Cr) puro.*



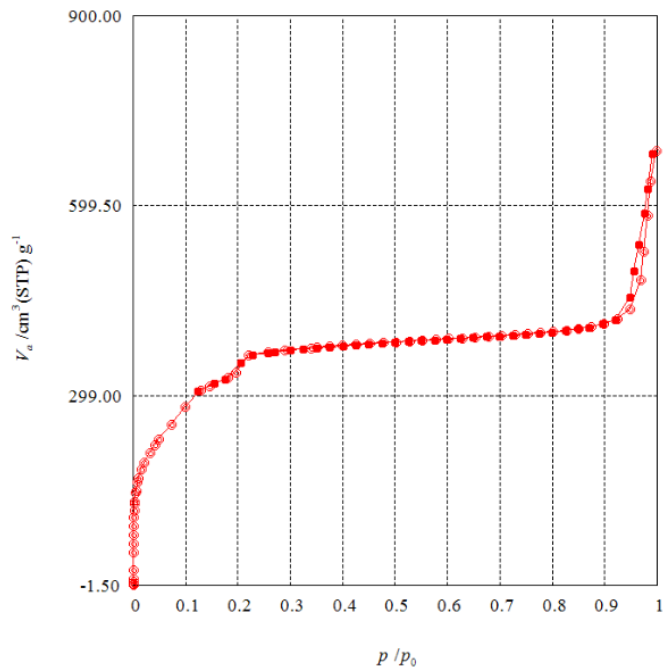
**Figura 2B.** *Isoterma de adsorción del compuesto MIL-101(Cr)/LiCl/ButOH.*



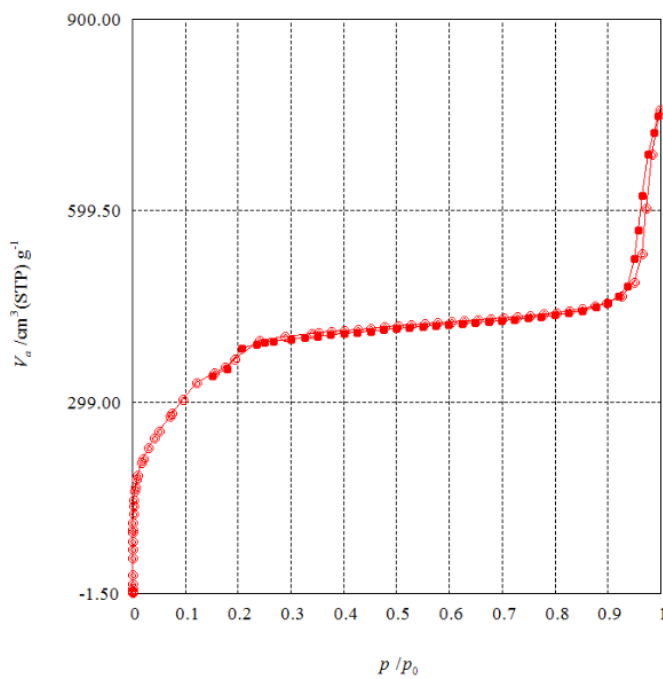
**Figura 3B.** *Isoterma de adsorción del compuesto MIL-101(Cr)/CaCl<sub>2</sub>/ButOH.*



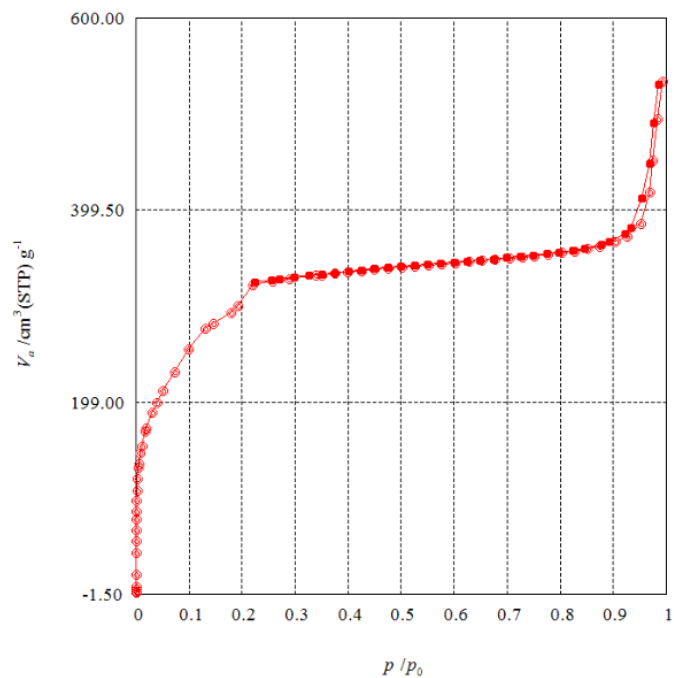
**Figura 4B.** *Isoterma de adsorción del compuesto MIL-101(Cr)/LiBr/ButOH.*



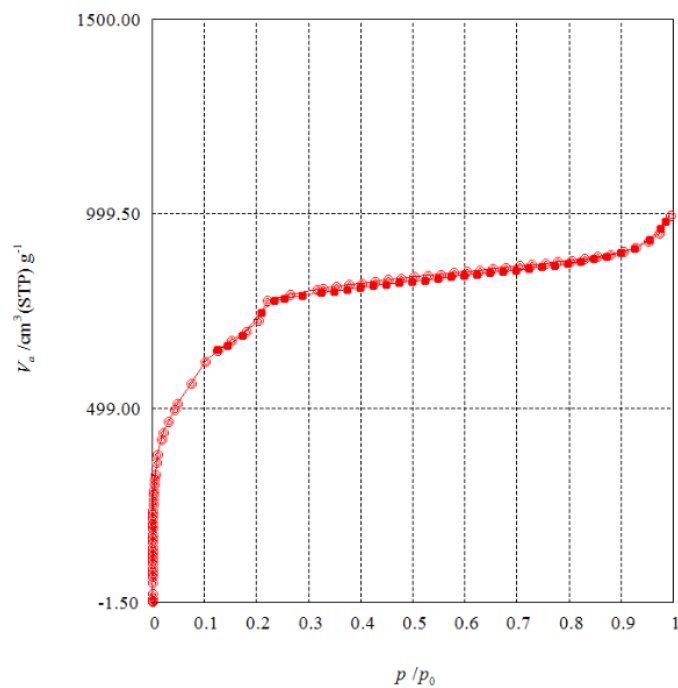
**Figura 5B.** *Isoterma de adsorción del compuesto MIL-101(Cr)/LiCl/EtOH.*



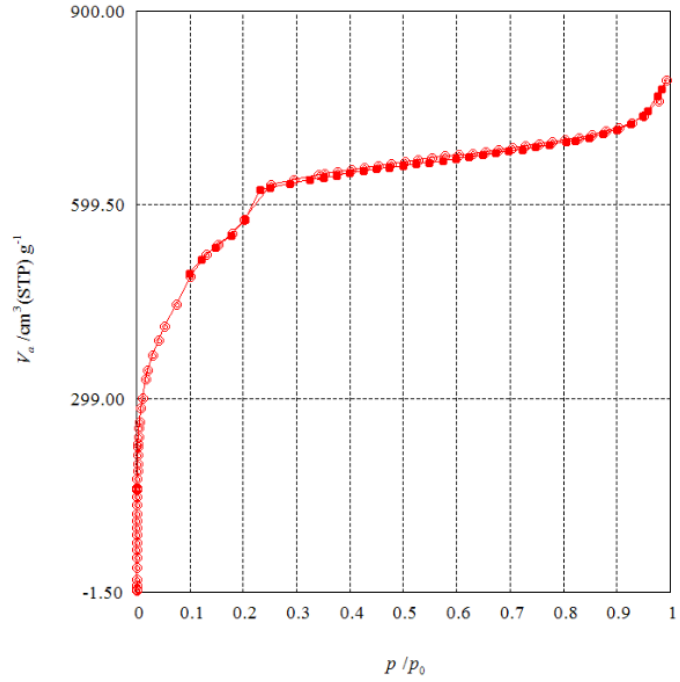
**Figura 6B.** *Isoterma de adsorción del compuesto MIL-101(Cr)/CaCl<sub>2</sub>/EtOH.*



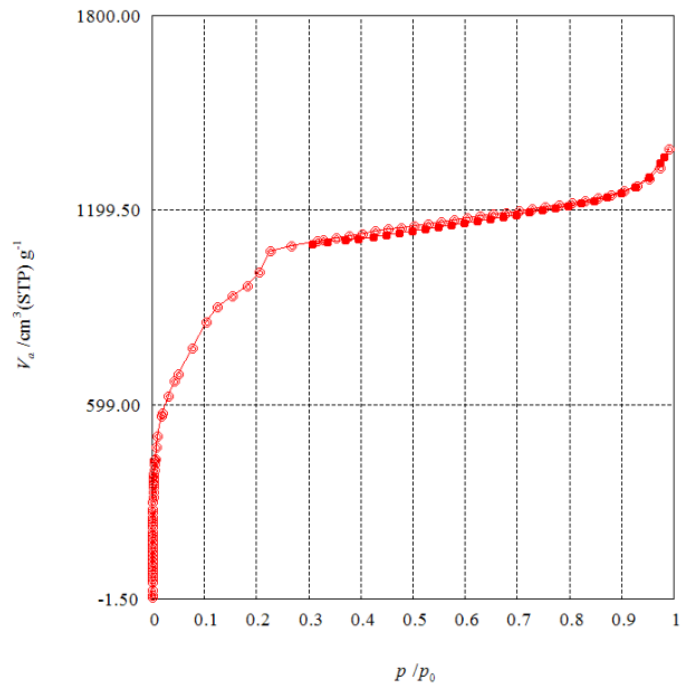
**Figura 7B.** *Isoterma de adsorción del compuesto MIL-101(Cr)/LiBr/EtOH.*



**Figura 8B.** *Isoterma de adsorción del compuesto MIL-101(Cr)/LiCl/H<sub>2</sub>O.*



**Figura 9B.** *Isoterma de adsorción del compuesto MIL-101(Cr)/CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O.*



**Figura 10B.** *Isoterma de adsorción del compuesto MIL-101(Cr)/LiBr/H<sub>2</sub>O.*