



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14 Bis

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 10:00 horas del día 28 del mes de Noviembre del 2014 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis titulada:

"Producción fotocatalítica de hidrógeno mediante compositos TiO₂/MOF199"

Presentada por el alumno:

MARTÍNEZ

Apellido paterno

PALLARES

Apellido materno

FABIÁN MARTÍN

Nombre(s)

Con registro:

B	1	2	0	8	5	2
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Director de tesis

DR. MIGUEL ANGEL VALENZUELA ZAPATA

DR. SALVADOR ALFARO HERNÁNDEZ

DR. SERGIO ODÍN FLORES VALLE

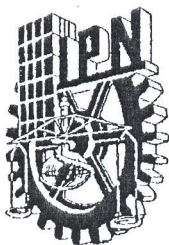
DR. JOSÉ G. SALMONES BLÁSQUEZ

DR. ELIM ALBITER ESCOBAR

DR. JUAN RAMÓN AVENDAÑO GÓMEZ

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

DR. ELÍAS RANGEL SALINAS



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día **28** del mes de **noviembre** del año **2014**, el que suscribe **I. Q. I. Fabián Martín Martínez Pallares** alumno del Programa de **Maestría en Ciencias en Ingeniería Química**, con número de registro **B120852**, adscrito a la **Sección de Investigación de estudios de Posgrado**, manifiesto que es el autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del **Dr. Miguel Ángel Valenzuela Zapata** y del **Dr. Salvador Alfaro Hernández** y cede los derechos del trabajo titulado “**Producción fotocatalítica de hidrogeno mediante compositos TiO₂/MOF199**”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director(es) del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones fabianmmp@gmail.com, mavalenz@gmail.com y salfahdez@yahoo.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

I. Q. I. Fabián Martín Martínez Pallares



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUÍMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO MEDIANTE
COMPOSITOS TiO₂/MOF199**

TESIS

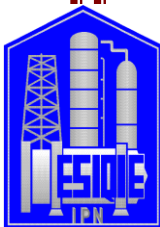
**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

P R E S E N T A

I.Q.I. FABIÁN MARTÍN MARTÍNEZ PALLARES

DIRECTOR

**Dr. MIGUEL ÁNGEL VALENZUELA ZAPATA
Dr. SALVADOR ALFARO HERNÁNDEZ**



MÉXICO D.F.,

DICIEMBRE 2014

ÍNDICE

Resumen	vii
Abstract	ix
Introducción	x
Capítulo 1. Antecedentes	
1.1 La importancia del hidrógeno	1
1.2 Producción fotocatalítica de hidrógeno	6
1.2.1 Fotocatálisis	6
1.2.2 Principios básicos de la generación de hidrógeno fotocatalítico	7
1.2.3 Evaluación de la disociación fotocatalítica del agua (water splitting)	10
1.2.4 Óxido de titanio como fotocatalizador	12
1.2.5 Síntesis del óxido de titanio	13
1.3 Materiales porosos	14
1.3.1 Materiales de matriz metal orgánica - Metal Organic Framework's	17
1.3.2 Síntesis de los materiales de matriz metal-orgánica (MOF)	21
1.3.2.1 MOF-199	22
1.3.3 Los MOF's como fotocatalizador	24
1.4 Fotoreformación del glicerol	25
Capítulo 2. Parte experimental	
2.1 Materiales	29
2.2 Métodos	30
2.2.1 Síntesis del MOF-199	30
2.2.1.1 Caracterización del MOF-199 comercial	30
2.2.1.2 Metodología de síntesis del MOF-199	30
2.2.1.3 Síntesis del MOF199-5 (MOF-199s)	31
2.2.2 Síntesis del TiO ₂	33
2.2.3 Síntesis del composito MOF-199/TiO ₂ por mezcla física	35

(MM)	
2.2.4 Síntesis del composito MOF-199/TiO ₂ por mezcla química desde isopropoxido de titanio	36
2.2.5 Síntesis del composito MOF-199/TiO ₂ por mezcla química desde el TiO ₂ -P25	38
2.2.6 Matriz de catalizadores a evaluar	40
2.3 Evaluación	40
2.3.2 Sistema de reacción	41
2.3.3 Longitud de irradiación	42
Capítulo 3. Resultados y Discusión	
3.1 Síntesis del MOF-199	44
3.1.1 Propiedades estructural y morfológica	44
3.1.2 Estabilidad térmica	45
3.1.3 Propiedades ópticas	46
3.2 Síntesis del Composito MOF199/TiO ₂	49
3.2.1 Morfología	49
3.2.2 Propiedades ópticas	50
3.3 Evaluación fotocatalítica	52
3.3.1 Con diferentes longitudes de irradiación	52
3.3.2 Evaluación de los catalizadores con irradiación UV-Vis	54
3.3.3 Comparación de los compositos al 50% y de los materiales de Referencia	55
3.3.4 Caracterización de los catalizadores gastados	56
3.3.5 Efecto de la masa de catalizador	59
3.3.6 Evaluación en ciclos del catalizador 50MQs	60
Conclusiones	61
Referencias	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Transición de los sistemas de energía global	2
Figura 1.2 Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores	9
Figura 1.3 Diagrama de la banda de energía de una partícula esférica de dióxido de titanio	13
Figura 1.4 Clasificación de los tamaños de poro	15
Figura 1.5 Estructura del VPI-5	16
Figura 1.6 Esquema básico de la estructura de los MOFs	18
Figura 1.7 Unidades inorgánicas de construcción secundaria y ligandos	19
Figura 1.8 Cristal del MIL-101	20
Figura 1.9 Estructura del MOF-199	23
Figura 2.1 Estructura de la molécula del glicerol	29
Figura 2.2 Molécula del ácido 1,3,5-Benciltricarboxilato (BTC) y del 1,3,5-tri(4-carboxifenil)benceno(BTB)	30
Figura 2.3 Esquema de síntesis del MOF199s	32
Figura 2.4 Esquema de síntesis del TiO ₂	34
Figura 2.5 Esquema de síntesis del composito MM	35
Figura 2.6 Esquema de síntesis del composito MSP	37
Figura 2.7 Esquema de síntesis del composito MSA	39
Figura 2.8 Sistema de irradiación	41
Figura 2.9 Sistema de reacción	42
Figura 2.10 Filtros de luz y su espectro de absorción	43

Figura 3.1 Patrones de difracción del MOF199c y del MOF199s	44
Figura 3.2 Micrografía electrónica de barrido del a) MOF199c y del b) MOF199s	45
Figura 3.3 Análisis termogravimétrico de la muestra MOF199c y del MOF199s	46
Figura 3.4 Espectros UV-Vis del MOF199c y del MOF199s	47
Figura 3.5 Espectro de IR del MOF199c y del MOF199s	48
Figura 3.6 Micrografías del catalizador 50MM y su análisis EDAX	49
Figura 3.7 Micrografías del catalizador 50MSP y su análisis EDAX	50
Figura 3.8 Micrografías del catalizador 50MSA y su análisis EDAX	50
Figura 3.9 Espectros UV-Vis del 75MM, 75MSP y 75MSA	51
Figura 3.10 Espectro de IR del 75MM, 75MSP y 75MSA	52
Figura 3.11 Evaluación del catalizador 50MM	53
Figura 3.12 Evaluación del catalizador 50MSP	53
Figura 3.13 evaluación del catalizador 50MSA	54
Figura 3.14 Grafica del rendimiento de los gases obtenidos en la evaluación de los catalizadores	55
Figura 3.15 Grafica comparativa del rendimiento de los gases obtenidos en la evaluación de los catalizadores	56
Figura 3.16 Micrografía y análisis EDS del 50MSA antes de la evaluación	56
Figura 3.17 Micrografía y análisis EDS del 50MSA antes de la evaluación	57
Figura 3.18 Isoterma de adsorción y distribución del tamaño de poro del 50MSA antes de la evaluación	58

Figura 3.19 Isotherma de adsorción y distribución del tamaño de poro del 50MSA después de la evaluación	58
Figura 3.20 Grafica del rendimiento de H ₂ evaluando el catalizador 50MSA a diferentes concentraciones	59
Figura 3.21 Grafica del rendimiento de H ₂ evaluando el catalizador 50MSA en 4 ciclos de reacción	60

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Tecnologías de producción de hidrógeno	3
Tabla 2.1 Matriz de síntesis del MOF-199	31
Tabla 2.2 Matriz de catalizadores	40
Tabla 3.1 Bandas de absorción presentes en los catalizadores MM, MPS y MPA	48

RESUMEN

Se prepararon compositos TiO_2/MOFs , estos últimos materiales denominados redes metal-orgánicas (MOFs, del inglés) o también conocidos como polímeros de coordinación porosos (PCPs), utilizando diversas rutas de síntesis. Particularmente, se obtuvo el MOF199 que está constituido por acetato de cobre como precursor de cobre y ácido benceno 1, 3, 5-tricarboxílico como agente ligante. El MOF se incorporó al óxido de titanio comercial (TiO_2 , Degussa P25) por dos métodos: molienda mecánica (MM) y por el método solvotérmico a condiciones ambiente (MSA), además, se sintetizó TiO_2 en autoclave a baja temperatura utilizando tetraisopropóxido de titanio como precursor, en donde el MOF se adicionó previo al tratamiento térmico del autoclave (MSP), los compositos se sintetizaron en diferentes concentraciones molares, 25%, 50%, 75% y 95%

La caracterización se realizó mediante análisis térmico (TGA), reflectancia difusa (UV-VIS), espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y microscopia electrónica de barrido (MEB). La evaluación de los compositos se efectuó en la producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de una mezcla glicerol-agua, irradiando con una lámpara de Hg-Xe, equivalente a un simulador solar. El efluente gaseoso se analizó por cromatografía de gases.

De acuerdo a los resultados obtenidos, los compositos absorbieron fotones en la región UV-Vis (360-800 nm) y presentaron actividad fotocatalítica en la producción de hidrógeno bajo diferentes condiciones de operación. Se detectaron H_2 , CO_2 y CH_4 , como productos principales de la reacción, los cuales podrían indicar un sistema complejo de reacciones que incluyen la reducción de protones, la mineralización y descomposición del glicerol (photo-Kolbe). El mayor rendimiento a H_2 ($14 \mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$) se obtuvo con el composito TiO_2/MOF , 1/1 (preparado por MSA). Se evaluó la estabilidad del composito en 4 ciclos continuos de reacción (8 h c/u), mostrando una pérdida de la actividad inicial del 20%. El material de referencia TiO_2 comercial presentó un rendimiento de hidrógeno del $7.5 \mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$ y el MOF199

comercial de $0.2 \mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$, con lo cual se confirmó el efecto benéfico de utilizar compositos $\text{TiO}_2/\text{MOF199}$.

ABSTRACT

Composites TiO₂ / MOFs were prepared using various synthetic routes, MOFs are materials called metal-organic frameworks or also known as porous coordination polymers (PCPs). Particularly, the MOF199 was obtained, which consists in copper acetate as copper precursor and benzene- 1, 3, 5-tricarboxylic acid as linker. The MOF was mixed to the commercial titanium dioxide (TiO₂, Degussa P25) by two methods: mechanical milling (MM) and solvothermal method at ambient conditions (MSA), also TiO₂ was synthesized by autoclave at low temperature using titanium tetra-isopropoxide as precursor, where the MOF was added prior to the heat treatment in the autoclave (MSP), the composites were synthesized at different molar concentrations, 25%, 50%, 75% and 95%

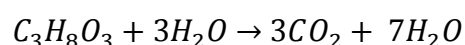
The characterization was done by thermal analysis (TGA), Diffuse Reflectance (UV-VIS), infrared spectroscopy (FTIR) and electron microscopy (SEM). The evaluation of composites was performed by photocatalytic hydrogen production from a glycerol-water mixture by irradiating with Hg-Xe lamp, equivalent to a solar simulator. The gaseous effluent was analyzed by gas chromatography.

According to the results, the composites absorbed photons in the UV-Vis region (360-800 nm) and showed photocatalytic activity for hydrogen production under different operating conditions. H₂, CO₂ and CH₄ were detected as principal products of the reaction, which could indicate a complex set of reactions including the reduction of protons, mineralization and decomposition of glycerol (photo-Kolbe). The highest yield to H₂ (14 μmol/g*h) was obtained with the TiO₂/MOF composite, 1/1 (prepared by MSA). The stability of the composite was evaluated in 4 continuous reaction cycles (8h per cycle), showing a loss of the initial activity of 20%. The reference material commercial TiO₂ presented hydrogen yield 7.5mol/g*h and commercial MOF199 0.2 μmol/g*h, whereupon the beneficial effect of using composites TiO₂ / MOF199 was confirmed.

INTRODUCCIÓN

A nivel mundial, el hidrógeno representa un vector de energía alternativa y un puente hacia un futuro de energías sustentables, sin embargo no es una fuente de energía primaria que exista libremente en la naturaleza, el hidrógeno es una fuente secundaria de energía que se tiene que manufacturar como la electricidad. El hidrógeno puede ser producido de una amplia variedad de fuentes de energía primaria y de diferentes tecnologías de producción. Aproximadamente, el 50% de todo el hidrógeno actualmente producido se obtiene mediante de procesos termo catalíticos y de gasificación usando gas natural como material de partida; la gasificación de aceite pesado, nafta y carbón componen la siguiente fuente más grande (Havva Balat, 2010). Sin embargo la gasificación requiere un alto gasto energético, por lo que se ha incrementado el interés en estudiar procesos alternos tales como: la electrolisis, los procesos de degradación biológica y la fotocatalisis. Actualmente la fotocatalisis representa una de las tecnologías que muestran una gran promesa como método para la producción de hidrógeno (Mokhbi Yasmina, 2014). Existen diferentes rutas de obtención de hidrógeno mediante la vía fotocatalítica, ya sea por descomposición simultanea de la molécula del agua (water splitting, del inglés), o por reacciones de oxidación-reducción de mezclas acuosas de compuestos orgánicos.

La producción de hidrógeno mediante la vía fotocatalítica se puede realizar a temperatura ambiente y presión atmosférica, utilizando diferentes materiales derivados de la biomasa incluyendo alcoholes, glicerol, glucosa, azúcares, entre otros. Probablemente, el glicerol representa una buena opción, debido a su gran disponibilidad como subproducto en la producción de biocombustibles (Li, 2008). La mayor cantidad de estudios sobre la producción de hidrógeno a partir de la reducción de agua en presencia de glicerol proponen:



donde el glicerol funciona como agente donador de electrones y protones; se ha realizado empleando dióxido de titanio (TiO_2) como catalizador y luz UV [(Vasileia M., 2009), (Dimitris I., 2008), (Ning Fu, 2009) y (Nianjun Luo, 2009)], y con óxido de cobre (CuOx/TiO_2) y luz UV-VIS [(Montini, 2011), (Gombac, 2010) y (Kannekanti, 2010)].

Por otra parte, en el área de catálisis el uso de materiales con estructura porosa uniforme es de gran interés industrial y su aplicación en diferentes campos está en función de su estructura, conectividad y tamaño. Entre estos materiales se encuentran arcillas, tamices moleculares de carbono, polímeros porosos, óxidos inorgánicos, alúmino-silicatos (zeolitas) y recientemente materiales de matriz metal-orgánica (MOF), entre otros (Oliver, 2011).

En este contexto, en el presente trabajo se obtuvo una matriz de catalizadores a diferentes relaciones molares MOF199/TiO_2 , utilizando el MOF199 (de base cobre) como una antena receptora de fotones en la región de luz VIS. Para ello se sintetizó el catalizador por diferentes rutas con el fin de obtener diferentes propiedades estructurales y fisicoquímicas, se caracterizaron las propiedades ópticas, estructurales y morfológicas de cada catalizador. Y se evaluaron a diferentes longitudes de onda UV, VIS y UV-VIS.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

1.1 La importancia del hidrógeno

El aprovechamiento de la energía ha evolucionado durante los últimos siglos. En el siglo 19 dominó el carbón; el petróleo, el gas, y la fisión nuclear dominaron el siglo 20; lo que nos lleva a la siguiente pregunta ¿Cuál será la fuente de energía predominante del siglo 21?

Las reservas mundiales de combustibles fósiles están acabándose, lo que ocasiona numerosos problemas: los recursos no renovables crean tensiones políticas y su creciente consumo por parte de las industrias afecta nuestra atmósfera e incluso pueden cambiar el clima. Muchos científicos ya han señalado el hidrógeno, un gas limpio y de fácil obtención, como una respuesta prometedora a largo plazo.

El científico alemán Carl-Jochen Winter presenta una idea de la evolución de los suministros energéticos basándose en el porcentaje de demanda en el mercado durante el último siglo, y una visión prospectiva del siglo 21, Figura 1.1; en ella se observa que los sólidos energéticos como la madera, el heno y el carbón tienden a disminuir; los recursos energéticos líquidos están a punto de alcanzar su máxima producción, después de lo cual se prevé reducirán, por otro lado los energéticos en fase gas están en constante aumento, comenzando con el consumo de metano proveniente del gas natural y posteriormente la prospectiva del aumento en la demanda del hidrógeno.

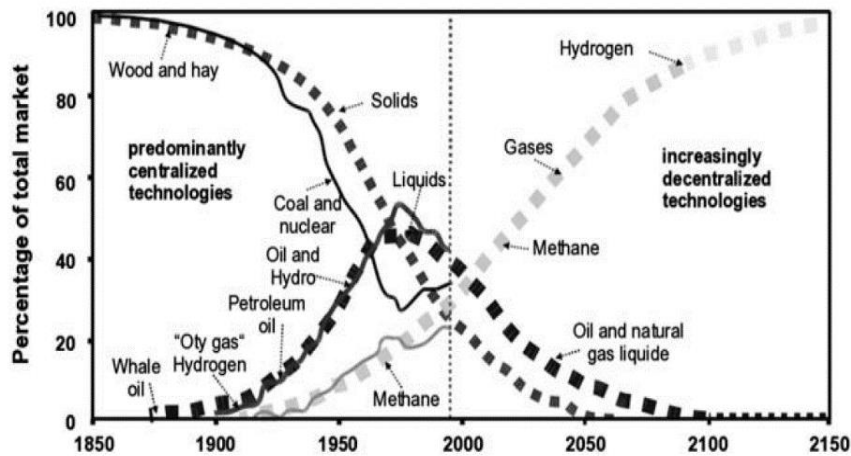
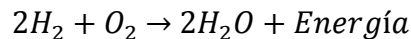


Figura 1.1 Transición de los sistemas de energía global (Winter, 2009)

La reacción entre el hidrógeno (H₂) y el oxígeno (O₂) produce moléculas de agua y desprende una importante cantidad de energía.



El hidrógeno arde con una flama casi invisible y por su extrema ligereza, tiende a dispersarse hacia arriba, ésta es la reacción que se usó en los cohetes Saturno V (uno de los cuales puso en el espacio al Apolo 11, la primera misión tripulada a la Luna) y en los transbordadores espaciales, que utilizan hidrógeno como combustible.

No es un combustible que forme un oligopolio, ya que está distribuido en todo el mundo, al contrario que con los reservorios de petróleo crudo o gas natural que se concentran. Además es un combustible climáticamente limpio.

En la tabla 1.1 se muestran las tecnologías de producción de hidrógeno utilizadas actualmente y las tecnologías estimadas próximas a desarrollarse dentro de 10 y 20 años. En la actualidad, el hidrógeno es producido principalmente por la reformación de gas natural, a través de la gasificación de carbón y a través de la electrólisis del agua. El hidrógeno aun no puede ser producido a partir de los combustibles fósiles a nivel

macro escala debido a las grandes cantidades de dióxido de carbono que se obtendrían como subproducto. La electricidad nuclear se utiliza cuando las operaciones nucleares son socialmente aceptadas, (ej. en Francia). Se estima que en un lapso de 10 años se produzca hidrógeno utilizando como medio de obtención energía proveniente del viento, del poder calorífico del sol, de un sistema fotovoltaico o de otras fuentes de energía renovable. En 20 años se espera tener la tecnología necesaria para tener un tratamiento eficiente de captura y almacenamiento del dióxido de carbono proveniente de la decarbonización de los combustibles fósiles en la obtención de hidrógeno. Además de tecnologías a macro escala como la electrolisis a altas temperaturas y la radiolisis, termólisis y fotocátalisis de hidrógeno.

Tabla1.1 Tecnologías de producción de hidrógeno (Winter, 2009).

Tecnologías de producción de hidrógeno actualmente utilizadas
Reformación de gas natural
Gasificación de carbón
Oxidación parcial de aceite crudo pesado
Por medio de electrolisis
Por medio de electricidad nuclear
Dentro de 10 años (desde el presente)
Hidrógeno electrolítico renovable a partir de viento, sistemas fotovoltaicos, poder calorífico solar y otros suministros renovables
Dentro de 20 años (o más)
Decarbonización de combustible fósil
Calentamiento nuclear para la gasificación de carbón
Electrolisis a alta temperatura
Radiolisis, termólisis y fotocátalisis.

Se produce en todo el mundo 50 millones de toneladas de hidrógeno al año aproximadamente, con un valor de \$2800 billones (2006) con un aumento anual de

aproximadamente 10%, en los reformadores de vapor de metano, en la oxidación parcial de fracciones de hidrocarburos pesados, por medio de gasificación de carbón o de biomasa, o en grandes electrolizadores. Los consumidores de hidrógeno principales son los negocios de vuelos espaciales y las empresas de la industria electrónica, los fabricantes de vidrio, de alimentos y de equipos eléctricos. Las mayores cantidades de hidrógeno se producen y utilizan para la síntesis de metanol y amoníaco, y en las refinerías para el tratamiento de crudo pesado, para la producción de gasolina reformulada y para la desulfuración de diésel. El hidrógeno comercial está presente como hidrógeno gaseoso y como hidrógeno líquido, aunque la cantidad de hidrógeno gaseoso supera casi seis veces la cantidad hidrógeno líquido producido.

Hoy en día existen varios prototipos de automóviles impulsados por la energía mecánica generada por la reacción del hidrógeno con el oxígeno. Los fabrican compañías como BMW de Alemania y Mazda de Japón, asociada con la estadounidense Ford. Para hacer automóviles de combustión interna impulsados por hidrógeno elemental se requiere una tecnología parecida a la que se usa para producir motores movidos por gas natural, que ya abundan en nuestros días. La combustión del hidrógeno en estos motores aún no es perfecta. Su fuente de oxígeno es el aire, por lo que inevitablemente una pequeña fracción de nitrógeno interviene en la combustión y forma óxidos de nitrógeno, NO_x , que producen el smog fotoquímico y el ozono.

Comparado con la gasolina, el hidrógeno como combustible extiende la vida del motor y reduce el mantenimiento, ya que no se acumula carbón en la cámara de combustión ni en las bujías, y los gases resultantes son tan limpios que casi no se necesita cambiar el aceite del motor, solo hay que restituirlo periódicamente. Sin embargo, los inconvenientes siguen siendo mayores que las ventajas. Como las moléculas de hidrógeno son tan pequeñas, se requiere mucha energía para comprimirlo o licuarlo. Por la misma razón, el gas se fuga con mucha facilidad de los recipientes que lo contienen; incluso en el mejor tanque, el H_2 se evapora a una tasa de 3% diario.

Otra posibilidad es aprovechar la energía química liberada cuando el hidrógeno reacciona con el oxígeno, no como energía mecánica o térmica, sino almacenándola como energía eléctrica. Esta alternativa se va haciendo cada vez más viable. Los dispositivos que producen electricidad a partir de esta reacción se conocen como celdas de combustible. Las celdas de combustible son convertidores electro-químicos en el cual un flujo continuo de combustible y oxidante (ej. hidrógeno-aire) sufren una reacción química controlada que da lugar a productos y suministra directamente corriente eléctrica a un circuito externo. Su rango de capacidad va desde los miliWatts hasta megaWatts, se estima que en 2020 se comercializarán celdas de combustible que alcanzarán los 50 GigaWatts (Prabhu, 2013).

El hidrógeno es el elemento más abundante en la tierra, sin embargo no se encuentra de forma libre, este elemento está contenido en diversos compuestos y es necesario aplicar energía para liberarlo. Se puede producir a partir de diversos combustibles de energía primaria, por ejemplo carbón, petróleo, gas natural, energía nuclear y todo tipo de energías renovables, de hecho la producción electrolítica de hidrógeno y su producción desde gas natural, carbón o de las fracciones pesadas de petróleo son tecnologías utilizadas actualmente en la industria. Desde luego, también es posible obtener el hidrógeno a partir del agua, que en tanta abundancia tenemos. Sin embargo, la manera más simple y directa de separar el agua en sus componentes, no representa ninguna ganancia en cuanto al balance total de energía: para efectuarla hay que proporcionar la misma cantidad de energía eléctrica que la que se obtiene al realizar la reacción inversa. Si esa energía eléctrica se obtuvo a partir de la principal fuente actual en nuestro planeta, una planta termoeléctrica, estaremos sólo dando la vuelta al problema y seguiremos quemando combustibles fósiles.

Pero existen otras posibilidades. Si para hidrolizar el agua usamos electricidad proveniente de una planta nuclear, hidroeléctrica o eólica, las celdas de combustible se convierten en una buena manera de almacenar y transportar esa energía. La energía del sol también puede ser la solución, ya sea porque la electricidad requerida para hidrolizar el agua puede provenir de celdas solares, o porque la luz solar por sí

misma es capaz de separar el agua en sus componentes mediante el uso de catalizadores adecuados (Gasque, 2006)

1.2 Producción fotocatalítica de hidrógeno.

1.2.1 Fotocatálisis

La humanidad enfrenta el gran reto de desarrollar una fuente de energía renovable para sustituir nuestra dependencia de los combustibles fósiles. Idealmente, esta fuente será abundante, de bajo costo, ambientalmente limpio y de una amplia distribución geográfica, de las pocas fuentes de energías potenciales que podrían cumplir estos criterios, la luz solar es la más atractiva.

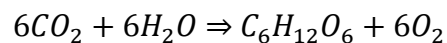
El sol suministra energía a la superficie de la tierra en una tasa promedio de ~ 120 000 TW, que está 4 órdenes de magnitud mayor que la tasa actual de consumo de energía tecnológica usada en todo el mundo. Aunque existen métodos prácticos para la conversión de luz solar en electricidad, la electricidad solar generada actualmente no compite con éxito contra la energía obtenida a partir de los combustibles fósiles. Además, la naturaleza diurna de la radiación solar, la fluctuación de la intensidad de la luz solar sobre la superficie de la tierra, como una función de las condiciones de las estaciones y el clima, y la naturaleza difusa de la energía solar lo hace poco práctico para la alimentación de vehículos terrestres que requieren mecanismos de almacenamiento de energía solar. Esto a su vez requerirá ya sea grandes avances en baterías u otros dispositivos para el almacenamiento de electricidad, o la generación de combustibles a partir de la luz solar. Por ejemplo, el hidrógeno ha sido ampliamente discutido como combustible (capítulo 1.1), y los hidrocarburos tienen las ventajas de almacenamiento de energía muy densa y tecnologías bien establecidas para el almacenamiento, distribución y uso. Desafortunadamente, no existen actualmente métodos para la producción de combustible solar que puede competir con el uso del combustible fósil.

En la fotosíntesis la energía lumínica puede ser absorbida por algunas especies y ser utilizada para promover el salto de un electrón hacia niveles electrónicos

superiores y crear un estado excitado electrónicamente. Por lo tanto, la absorción de energía solar por los materiales puede originar la excitación de electrones, produciéndose calor o la iniciación de cambios químicos lo que habilita a ciertos materiales para poder almacenar energía (ej, las plantas).

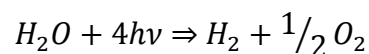
En la fotosíntesis la clorofila y otros pigmentos de las plantas actúan como colectores de la energía solar. El espectro de absorción electrónica de las moléculas tienen bandas asociadas a transiciones $\Pi \rightarrow \Pi^*$. Una banda de baja energía, alrededor de 700 nm. (Posición que varía según el tipo de clorofila) es la que origina el color verde de este pigmento y es la transición que captura la energía solar. La banda de absorción que ocurre a 430 nm resulta ser una banda de alta energía absorbida por otros pigmentos como los carotenoides, lo que protege a la planta de daños por radiación, y en el cual la energía puede ser transferida al sistema de la clorofila. Normalmente, la energía absorbida de esta manera se pierde rápidamente por fenómenos de fluorescencia o emisión de calor al exterior.

Las reacciones químicas de la fotosíntesis son bastante complejas y básicamente se pueden simplificar:



1.2.2 Principio básico de la generación de hidrógeno fotocatalítico.

Cuando se habla de fotocatalisis se hace referencia a la fotosíntesis la cual involucra la absorción de luz por parte de un sustrato y es aprovechada para llevar a cabo una reacción química en la que los reactivos se oxidan y se reducen para formar nuevos compuestos, en la descomposición fotocatalítica del agua se requiere en su modo más simple encontrar especies absorbentes, que una vez excitadas, actúen simultáneamente como buen reductor y oxidante, de tal modo que puedan reducir el agua a H_2 y oxidarla a O_2 , es decir, mediante la absorción de luz visible se genere la siguiente reacción:



Tanto la producción de hidrógeno como la de oxígeno requieren del uso catalizadores, lo que indica que la reacción no es lo bastante homogénea en la solución.

Una alternativa para separar los sitios de oxidación y reducción es la utilización de semiconductores como compuestos transmisores. Para comprender el papel electrónico que desempeña el semiconductor en la fotocátalisis del agua, es necesario utilizar la teoría de bandas de los sólidos.

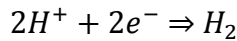
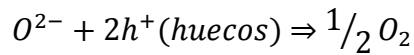
La teoría se basa en el hecho de que en una molécula los orbitales de un átomo se traslapa produciendo un número discreto de orbitales moleculares. Cuando una gran cantidad de átomos se unen, como en las estructuras sólidas, el número de orbitales de valencia (los niveles de energía más altos) es tan grande y la diferencia de energía entre cada uno de ellos tan pequeña que se puede considerar como si los niveles de energía conjunta formaran bandas continuas más que niveles de energía como ocurre en los átomos aislados. Sin embargo, debido a que algunos intervalos de energía no contienen orbitales, independiente del número de átomos agregados, se crean ciertas brechas energéticas entre las diferentes bandas.

La banda de valencia: está ocupada por los electrones de valencia de los átomos, es decir, aquellos electrones que se encuentran en la última capa o nivel energético de los átomos. Los electrones de valencia son los que forman los enlaces entre los átomos, pero no intervienen en la conducción eléctrica.

La banda de conducción: está ocupada por los electrones libres, es decir, aquellos que se han desligado de sus átomos y pueden moverse fácilmente. Estos electrones son los responsables de conducir la corriente eléctrica.

Entre estas bandas de energía existe una zona en la que no es posible que permanezca un electrón por falta de estados de energía, a esta zona se le denomina Band gap, banda prohibida o ancho de banda óptico. Del valor de este ancho de banda óptico dependen las características electrónicas del material, si es mayor a 4 eV es denominado dieléctrico y si es cercana o igual a cero se le denomina metal, en cualquier otra circunstancia se denomina semiconductor, en los semiconductores la excitación térmica provoca que unos pocos electrones pasen de la banda de valencia

a la banda de conducción, dejando huecos en la banda de valencia. Los pares electrón-hueco pueden ser generados en el semiconductor por la absorción de una energía luminosa mayor a la separación entre las bandas de valencia y conductora, en el caso de la fotólisis del agua el par electrón-hueco se emplean en la descomposición de la molécula del agua:



La Figura 1.2 muestra esquemáticamente el potencial redox correspondiente a la banda de valencia y a la banda de conducción para distintos semiconductores, se muestran los potenciales redox del $H^+/1/2H_2$ y O_2/H_2O respecto del potencial del electrodo normal de hidrógeno (ENH). Nótese que dichas líneas pueden cambiar por cambios en el pH, en la presión parcial de oxígeno, o en la temperatura. Aquellos materiales cuya banda de conducción se ubica por encima de la línea H^+/H_2 son termodinámicamente capaces de reducir al agua, mientras que los materiales cuya banda de valencia se ubica por debajo de la línea O_2/H_2O pueden oxidarla.

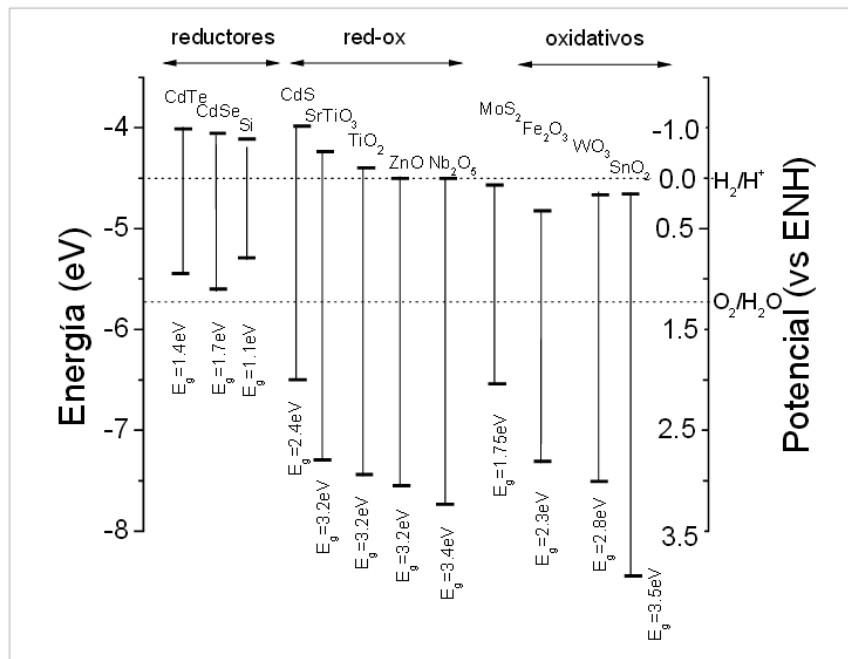
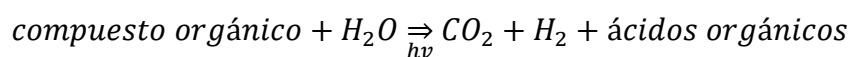


Figura 1.2 Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores que puede ser expresado en eV (escala

izquierda) o en voltios respecto al potencial del electrodo normal de hidrógeno (ENH escala derecha) (T. Sakata, 1983).

En los últimos años ha existido un gran interés en el empleo de semiconductores fotosensibles para realizar la mineralización oxidativa de diversos compuestos orgánicos. El proceso se puede resumir en la siguiente reacción:



La reacción de oxidación puede tener lugar tanto en fase líquida como en fase gaseosa, la presencia de agua favorece la degradación oxidativa total. Esto se atribuye a la fotogeneración de especies oxidantes no selectivas más fuertes, como son los radicales $\bullet OH$ que se originan a partir del agua.

Los criterios para seleccionar un buen fotocatalizador son: un adecuado potencial redox de la banda de valencia, de modo que sea suficientemente positivo como para hacer factible la mineralización de la materia orgánica. Sin embargo su foto-activación debe caer dentro del intervalo luz visible-UV cercano, necesariamente menor a 4,1 eV para poder aprovechar la luz solar. Además debe presentar resistencia a la corrosión, baja toxicidad y elevada área activa.

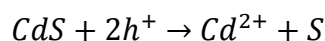
1.2.3. Evaluación de la disociación fotocatalítica de agua (water splitting)

Hay dos propiedades del catalizador que deben ser consideradas en la evaluación de la generación de hidrógeno a través de la disociación fotocatalítica del agua, una de ellos es la actividad fotocatalítica y la otra es la estabilidad fotocatalítica.

La eficiencia de la generación de hidrógeno mediante la división de agua puede ser medida directamente de la cantidad de hidrógeno producido o indirectamente sobre los electrones transferidos del semiconductor al agua dentro de un cierto período de tiempo bajo irradiación de luz. Las diferentes configuraciones de instalación de los sistemas fotocatalíticos, como el tipo de irradiación (interno o exterior) y las fuentes de luz (lámpara de Xe o lámpara Hg), son comúnmente utilizados por los diferentes científicos y grupos de investigación, estas variantes pueden dar diferentes tasas de

producción de hidrógeno cuando se utiliza exactamente el mismo fotocatalizador. Esto hace que sea difícil hacer una comparación directa a través de los resultados de cada grupo de investigación. Sin embargo, parece útil que para obtener correlaciones aproximadas entre diferentes resultados se normalizaran las tasas de producción de hidrógeno con la cantidad de fotocatalizador empleado dentro de una unidad de tiempo. Por ejemplo, para este trabajo utilizamos la tasa de producción de hidrógeno con unidades como $\mu\text{mol/h}$ y $\mu\text{mol/h}\cdot\text{g}$ de catalizador para hacer la comparación medible entre diferentes fotocatalizadores en condiciones experimentales similares.

Como buen fotocatalizador, este debe tener una buena estabilidad para la producción de H_2 , además de una alta actividad fotocatalítica. Para probar la estabilidad fotocatalítica, es necesario realizar un experimento de tiempo largo o repetir un experimento. La fotocorrosión se considera la razón principal que causa la mala estabilidad de fotocatalizadores, especialmente los fotocatalizadores de sulfuro de metal. El sulfuro de cadmio (CdS) se notificó ser inestable para la producción de H_2 . El S^{2-} en el CdS se auto-oxidado en lugar del agua, por los huecos fotoinducidos en la banda de valencia del CdS. La reacción de fotocorrosión es la siguiente:



Una amplia gama de materiales semiconductores se han desarrollado como fotocatalizadores para el uso bajo irradiación UV-VIS. Estos fotocatalizadores se pueden clasificar en cuatro grupos en base a su configuración electrónica: (1) óxidos de metales d^0 (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} y Mo^{6+}), (2) óxidos de metales d^{10} (In^{3+} , Ga^{3+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , y Sb^{5+}), (3) óxidos de metales f^0 (Ce^{4+}), y (4) un pequeño grupo de fotocatalizadores no oxidados.

El TiO_2 fue el primer fotocatalizador reportado para la disociación de agua bajo irradiación UV (1967).

1.2.4 Oxido de Titanio como fotocatalizador.

Como estudiante de posgrado en la primavera de 1967, el Profesor Fujishima descubrió un fenómeno impredecible. Cuando se expone un electrodo de óxido de titanio en una solución acuosa a una luz intensa, se forman burbujas de gas sobre la superficie del electrodo, cuando la luz se apaga no hay formación de burbujas sobre la superficie. Se encontró que las burbujas de gas consistían en oxígeno. También confirmó que el gas hidrógeno se genera en el contra electrodo de platino. Así, el agua se descompone en hidrógeno y oxígeno. Lo que ocurrió en la superficie del electrodo de óxido de titanio fue "fotocatálisis", más tarde llamado el "efecto de Honda-Fujishima".

El descubrimiento, sin embargo, no fue aceptado inicialmente por los electroquímicos en ese momento, porque la idea de que la luz también puede ser utilizado como fuente de energía aún no había sido considerada del todo por los electroquímicos, que mantenían que el oxígeno no se podría generar a un voltaje tan bajo porque la electrólisis del agua se produce de 1,5 a 2 voltios o más. Sin embargo, el artículo del profesor Fujishima fue publicado en la revista Nature en 1972. En 1973 tuvo lugar la primera crisis de petróleo, por lo que la idea de que un investigador japonés había encontrado un método para extraer hidrógeno (una fuente de energía limpia) a partir de agua usando luz solar, llamó la atención de investigadores de todo el mundo (Kauhito Hashimoto, 2005).

Para saber si el método de profesor Fujishima podría generar una cantidad suficiente de hidrógeno como fuente de energía, se cubrió la azotea de un edificio con películas de óxido de titanio, hechas calentando placas de titanio en el aire. Su experimento se llevó a cabo en un día claro de verano en donde se generaron sólo 7 litros de hidrógeno por metro cuadrado de las películas. La eficiencia de conversión de energía fue sólo 0,3%, lo que indicó que el fotocatalizador por bajo estas condiciones no era adecuado para la conversión de energía (Tatsukawa, 2003).

En la actualidad se han utilizado varios calcogenuros (óxidos o sulfuros): TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Sb_2O_4 , CdS , ZnS , entre otros y se ha observa que en general

los mejores desempeños fotocatalíticos, con máximos rendimientos, se obtienen siempre con dióxido de titanio, por lo que el óxido de titanio con predominio de la fase anatasa, es el material más comúnmente usado en fotocatalisis.

Cuando un semiconductor de tipo calcogenuro es iluminado con fotones cuya energía es igual o superior a la de la energía de banda prohibida, ocurre una absorción de estos fotones y se crea un conjunto de pares electrón-hueco, que se disocian en electrones libres en la banda de conducción y en huecos en la banda de valencia (Figura 1.8). Simultáneamente, en presencia de una fase fluida (gas o líquido), ocurre una adsorción espontánea y, dependiendo del potencial redox (o nivel de energía) de cada adsorbato, se verifica una transferencia de electrones hacia las moléculas aceptoras, mientras que un hueco positivo es transferido a una molécula donadora (Juan Rodríguez, 2005).

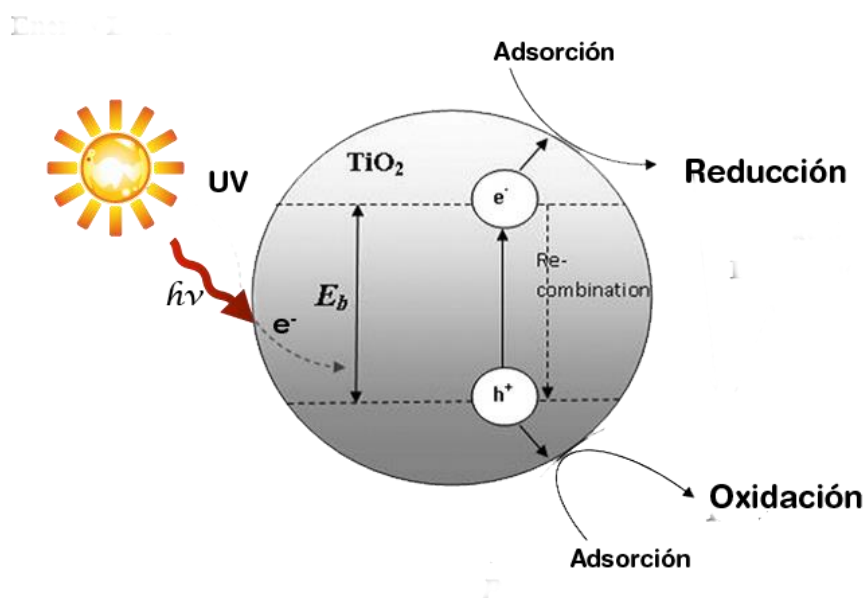


Figura 1.3 Diagrama de la banda de energía de una partícula esférica de dióxido de titanio (elaborada por el autor).

1.2.5 Síntesis del óxido de titanio

Las propiedades de TiO_2 , incluyendo su absorción de luz, transporte de carga y la superficie de adsorción, están estrechamente relacionados con sus defectos, que a su vez juegan un papel significativo en el rendimiento fotocatalítico del TiO_2 . Por lo que

se ha demostrado que las propiedades finales de este material, tamaño, morfología y fase cristalina dependen de la ruta de síntesis. Se han desarrollado diversos procesos con el fin de preparar TiO₂ nanométrico, se pueden clasificar como procesos en fase líquida: sol-gel, solvotermal e hidrotermal; y en procesos en estado sólido: aleado mecánico, fresado y molienda mecano-química; hay otros métodos que no entran en esta clasificación como lo son el de ablación laser y el de radio frecuencia por plasma. De los métodos anteriores, el método solvotérmico y el método sol-gel son utilizados mayormente utilizados para la preparación de nanopartículas.

La síntesis solvotermal es muy similar a la ruta hidrotermal, la única diferencia es que la solución precursora es por lo general no acuosa. El uso de este método nos da los beneficios tanto del método sol-gel como el del método hidrotermal. Por lo tanto la síntesis solvotermal permite un control preciso sobre el tamaño, la distribución de la forma y la cristalinidad de las nanopartículas del TiO₂. Estas características pueden ser alteradas cambiando ciertos parámetros experimentales, incluyendo la temperatura de reacción, tiempo de reacción, tipo de disolvente, tipo de tensoactivo, y el tipo de precursor.

1.3 Materiales Porosos.

El más importante objetivo de la química es crear nuevos materiales. La síntesis y la química de preparación son el corazón de la química y siempre ha sido esta la frontera de su desarrollo (Xu, 2007).

Podríamos definir a un medio poroso como aquel material compuesto por dos fases: una matriz sólida y un sistema de huecos (poros) en su interior, que pueden o no estar interconectados entre sí. Una conveniente clasificación de los poros de acuerdo a su dimensión transversal, fue propuesta originalmente por Dubinin (Dubinin, 1960) y posteriormente adoptada oficialmente por la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) Figura 1.4.

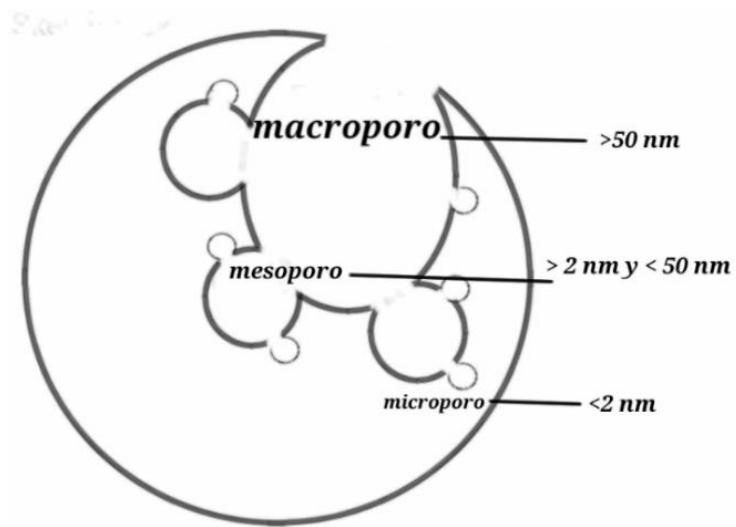


Figura 1.4. Clasificación de los tamaños de poro (Elaborada por el autor).

En 1992, los científicos de la compañía mobil reportaron por primera vez el desarrollo de una nueva familia de materiales (M41S) caracterizados por sus únicas estructuras mesoporosas (diámetro de poro de 2nm a 50nm) (Kresge, 2004). Este nuevo descubrimiento ha marcado claramente un acontecimiento histórico, abriendo las puertas al desarrollo de nuevos tipos de materiales porosos. En 1998 Wijnhoven y Vos reportaron la síntesis del óxido de titanio macroporoso, desde entonces un gran número de materiales tales como el SiO₂ y el ZrO₂ han sido sintetizados como materiales macroporoso (diámetro de poro de 50nm a 2000nm).

Desde el comienzo de los 80's las aplicaciones de los materiales porosos han ido en incremento continuamente debido a diferentes razones: 1) la demanda de la industria, tal como la transformación de hidrocarburos en el procesamiento del petróleo (Al-Shammari, 2014), en la catálisis de intermediarios en la química fina y en la industria médica (Spanakis, 2014), y el uso de catalizadores en el tratamiento de contaminantes ambientales (Anunziata, 2007); 2) el desarrollo de la síntesis secundaria y la modificación y tratamiento de zeolitas (incluyendo el cambio iónico, la dealuminización, la sustitución isomorfa, el ensamblaje de canales o cavidades, etc.);

y 3) la necesidad de nuevos tamices moleculares tales como tamices moleculares microporosos extra grandes (más de 12 anillos, ej. VPI-5 (Davis, 1988) Figura 1.5).

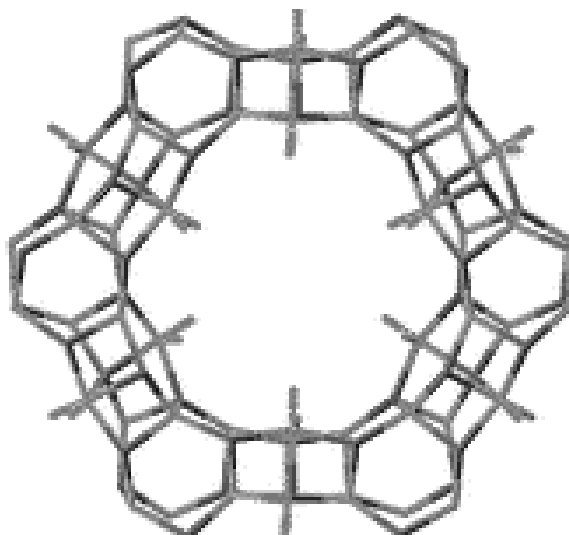


Figura 1.5 Estructura del VPI-5 (Jihong Yu, 2008).

Gracias a estos nuevos desarrollos y a los avances en los estudios teóricos, así como a la expansión en el alcance de las aplicaciones en las áreas tradicionales (ej. separación por adsorción, catálisis e intercambio iónico para la fabricación de nuevos y avanzados materiales), nuestra comprensión de los principios y mecanismos que envuelven a la química de los materiales porosos ha mejorado significativamente en la última década.

Desde el punto de vista físico la mayoría de los materiales son en cierta medida porosos: es difícil encontrar o preparar un verdadero sólido no poroso. Es bien conocido que las propiedades físicas tal como la densidad, conductividad térmica y resistencia, dependen de la estructura del poro en el sólido, por lo que el control de la porosidad es de gran importancia en la industria, por ejemplo en el diseño de los catalizadores, en absorbentes industriales, en membranas y cerámicos. Además, la porosidad es uno de los factores que influye en la reactividad química de los sólidos y la interacción física de sólidos con los líquidos o gases.

Algunos materiales porosos son consolidados, existiendo como materiales relativamente rígidos, cuerpos macroscópicos cuyas dimensiones exceden de las de

los poros en muchos órdenes de magnitud, los cuales también pueden ser llamados aglomerados. Otros materiales porosos son no consolidados, siendo materiales no rígidos, ensamblados en ligeros paquetes de partículas individuales, también llamados agregados. Las partículas por si mismas pueden ser no porosas (ej. Arena), por lo tanto pueden estar rodeadas de una red de vacíos intersticiales, con propiedades dependientes solo del tamaño, de la forma y de la manera en que las partículas constituyen dicho empaque.

Paralelo a estos desarrollos emerge otra área de investigación enfocada en el desarrollo de polímeros coordinados porosos e híbridos sólidos de matriz metal orgánica (MOFs, por sus siglas en ingles). La llegada de esta familia de MOFs ha ampliado sustancialmente el conjunto de materiales porosos que tradicionalmente tienen sus matrices hechas por compuestos inorgánicos. Además, los materiales MOF con sus características estructurales y funcionales únicas han diversificado en gran medida los materiales porosos ya existentes. Es evidente que el rápido desarrollo de compuestos porosos y la llegada de los MOFs han incrementado el número de materiales disponibles en la ya compleja química de materiales porosos.

1.3.1 Materiales de matriz metal orgánica - Metal Organic Framework's.

Para que un sólido pueda ser etiquetados como MOF's, debe mostrar los atributos que este término implica: a) una fuerte unión que proporcione un mayor tamaño, b) unidades de enlace que estén disponibles para su modificación durante la síntesis orgánica y c) una estructura geométrica bien definida (alto ordenamiento) Figura 1.6.

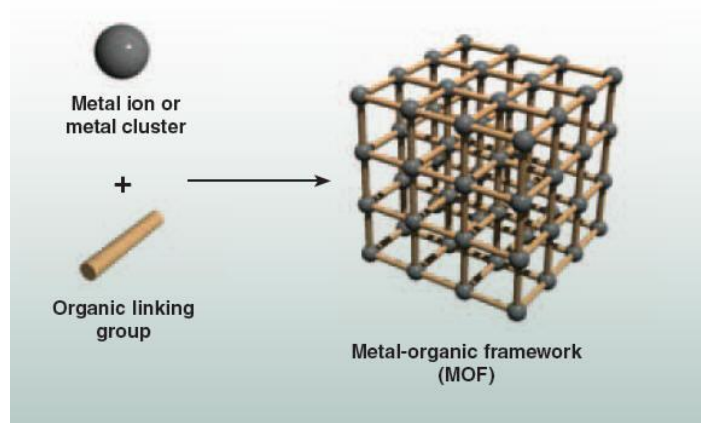


Figura 1.6 Esquema básico de la estructura de los MOFs (Barnes, 2010).

A los materiales de matriz metal orgánica se les considera materiales porosos versátiles, los cuales están constituidos por un número de enrejados infinitos, ensamblados por unidades inorgánicas de construcción secundaria (SBU, por sus siglas en inglés) y ligandos, los cuales están unidos por enlaces coordinados de fuerza moderada (Jorge Gascon, 2014), los centros metálicos en las estructuras MOF son generalmente agregados, como el metal-carboxilato, metal-azolato, etc. (Figura 1.7 A), o pueden ser solo átomos de metal ;por otra parte, los ligandos son conectores orgánicos multidentados, los cuales usualmente son carboxilatos, azoles, nitrilos, etc. (Figura 1.7 B).

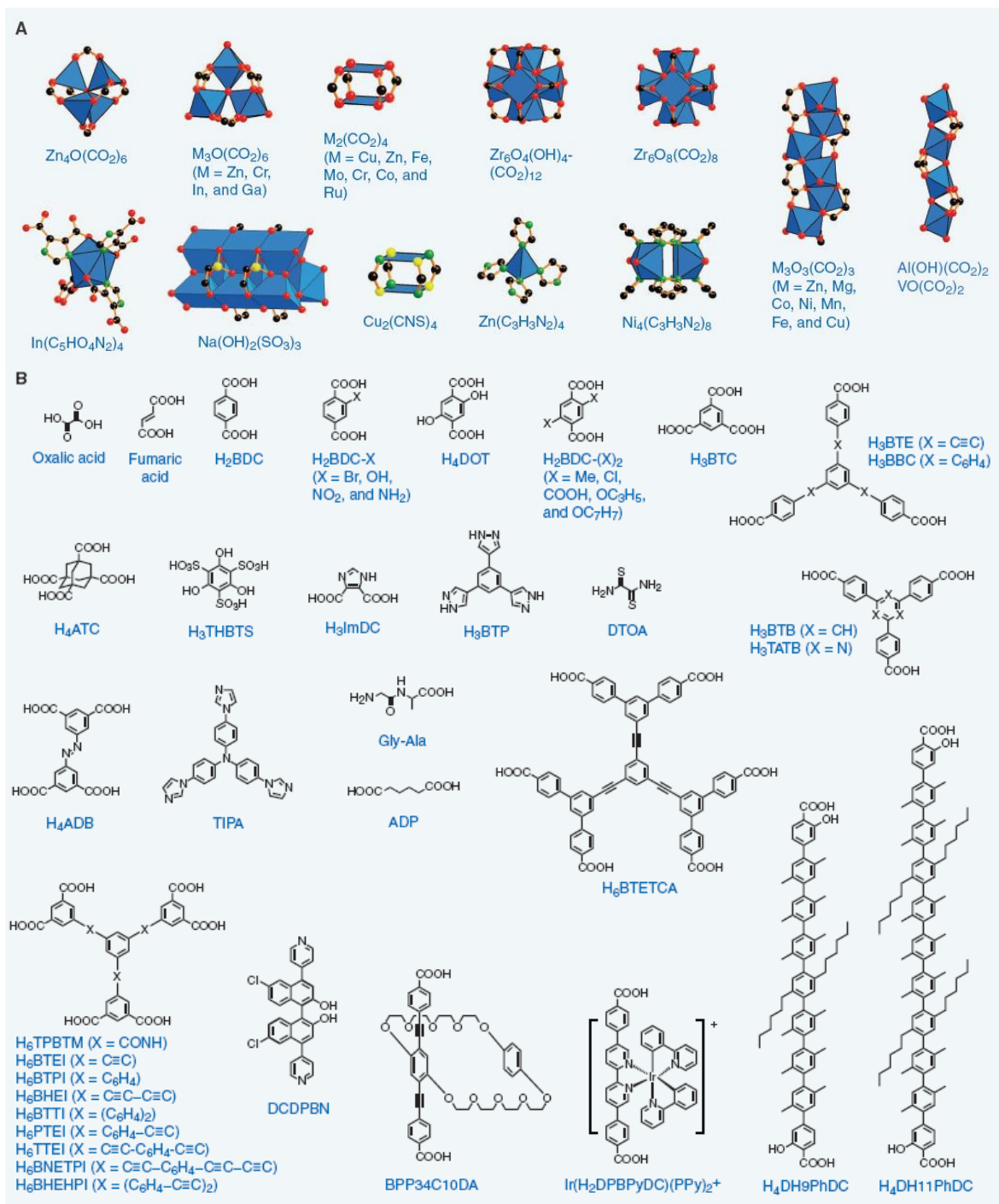


Figura 1.7 Unidades inorgánicas de construcción secundaria (A), y conectores orgánicos (B); código de color: Carbono-negro, Oxígeno-rojo, Nitrógeno-verde, Azufre-amarillo, Flúor-morado, Cloro-verde y los iones metálicos-poliedros azules (Hiroyasu Furukawa, 2013).

Estos materiales tienen una alta porosidad (hasta el 90% de volumen libre), una gran área específica (extendiéndose hasta los 6,000 m²/g, ej. MIL-101 Figura 1.8) y un extraordinario grado de versatilidad de los compuestos orgánicos e inorgánicos de su estructura. Estas propiedades hacen a los MOFs de principal interés para aplicaciones en el área de energía limpia como medio de almacenaje para gases, tales como el hidrógeno y el metano; y para procesos de separación por su alta capacidad como adsorbente, además sus aplicaciones en membranas (Salman Shahid, 2014), películas (Jun Chen, 2013), biomedicina (Flávia Santos, 2013) y catálisis (Augugliaro, 2010) se han ido incrementando. En el campo de la catálisis, los MOFs han sido empleados como catalizadores o soportes de catalizador para una variedad de transformaciones orgánicas, incluyendo la alquilación Friedel-Crafts, la oxidación, la epoxidación de alquenos, la ciclo adición de CO₂ con epóxidos, la hidrogenación, el acoplamiento cruzado de Suzuki, la reacción de Sonogashira, la reacción de transesterificación, la condensación de Knoevenagel, la condensación aza-Michael, las reacciones de cicloadición 1,3-dipolar, la metilación de aminas primarias aromáticas, la hidrólisis del borano de amoníaco, y ciclo propanación de alquenos (Lien T., 2012).

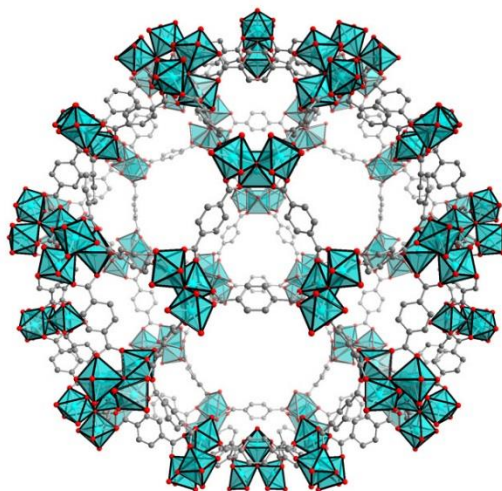


Figura 1.8 Cristal del MIL-101. Poliedros metálicos-Azul, Oxígeno-rojo y Carbón-gris (Christoph Janiak, 2013).

1.3.2 Síntesis de los materiales de matriz metal-orgánica (MOF)

El proceso de síntesis de un MOF es similar a las polimerizaciones orgánicas, en donde una entidad insoluble se forma rápidamente y evita la recristalización. El ensamble de la matriz ocurre como una única etapa de síntesis y por lo tanto los atributos deseados del material deben ser proporcionados por los bloques de construcción. El diseño del MOF está anclado a las fuerzas intermoleculares que limitan previsibilidad, y se debe hacer un esfuerzo para identificar y modificar las condiciones de síntesis que permiten el ensamble de las unidades de construcción en la manera prevista. Esto a menudo requiere un enfoque combinatorio, con frecuencia se ha observado que los cambios sutiles en la concentración, la polaridad del disolvente, el pH, y la temperatura conducen a obtener cristales con defectos, reducción del rendimiento o a la formación de nuevas fases. Afortunadamente, una vez que se esclarecen estas condiciones, la mayoría de las síntesis de alto rendimiento conllevan los atributos de ser de bajo gasto de energía, una escala de tiempo razonable (horas o días), la posibilidad de reciclar los solventes, y un fácil monitoreo del control de calidad por difracción de rayos X o microscopía electrónica.

Los primeros esfuerzos por producir MOFs de alto ordenamiento involucraron una gran cantidad de técnicas previas que se usaban en el crecimiento de cristales de sales orgánicas. Estas generalmente involucraron la introducción lentamente de los bloques de construcción para reducir la velocidad de nucleación del cristal. Los métodos incluyen la evaporación de las soluciones precursoras, estratificación de soluciones o difusión de un componente en solución a otra a través de una membrana; donde es necesario promover un intercambio de protones (deprotonado) previo a la coordinación (tal como sucede con el ácido carboxílico). Al igual que para muchos de los disolventes polares utilizados, es necesario elegir una base que no compita con los conectores orgánicos por los sitios metálicos, aunque en algunos casos es necesario bloquear los sitios de coordinación del metal para la formación de SBU específicos, este método ha sido generalmente considerado para conducir a estructuras de baja dimensión que son menos probable de definirse como una matriz abierta.

Algunos MOF (ZIF-8, MOF-5, MOF-74, MOF-177 o MOF-199) se han obtenido a temperatura ambiente con sólo mezclar los materiales de partida.

Este método a veces se denomina como reacción de precipitación directa y muestra que la cristalización de algunos MOF tiene lugar en periodos cortos de tiempo. Sorprendentemente, algunos de estos MOF, por ejemplo ZIF-8, muestran buenas estabilidades térmicas y químicas. Aunque la variación en la temperatura de reacción tiene una fuerte influencia en la formación del producto y a menudo la estructuras más densas (atómicamente) se observan a temperaturas más altas.

Un aumento de la temperatura de reacción también es necesario en algunos sistemas para alcanzar un grado de ordenamiento (tasa de cristalinidad) adecuados, especialmente si se utilizan iones cinéticamente inertes. No obstante, la temperatura también puede tener una fuerte influencia en la morfología de los cristales, y los tiempos de reacción prolongados puede incluso conducir a la degradación de los MOF.

1.3.2.1 MOF-199

El bencentricarboxilato de Cobre ($C_{18}H_6Cu_3O_{12}$) fue mencionado por primera vez en 1999 y nombrado HKUST-1 (Universidad de Ciencia y Tecnología de Hong Kong -1 por sus siglas en inglés) (Stephen Chui, 1999). Sin embargo, los polímeros de coordinación de cobre y ácido bencentricarboxilato (ácido trimésico) ya se había mencionado una década antes en un trabajo pionero (R. Pech, 1988). En la literatura ha sido nombrado de diversas maneras tales como MOF-199, Cu-BTC, $Cu_3(BTC)_2$ y la firma sigma-Aldrich lo distribuye como Basolite™ C300.

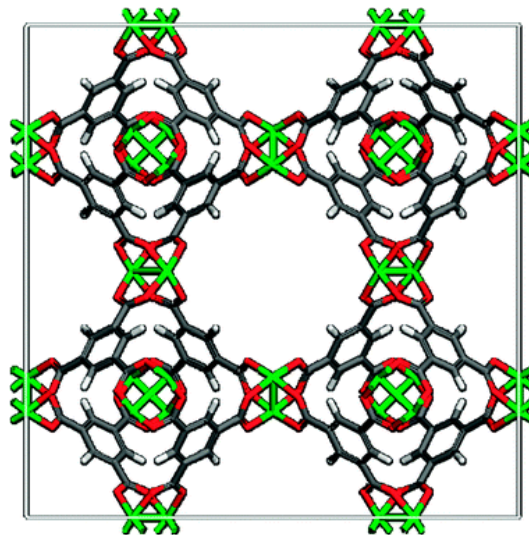


Figura 1.9 Estructura del MOF-199. Cobre-verde, Oxígeno-rojo, Carbón-negro e Hidrógeno-gris (Shekhah, 2011).

Es eléctricamente neutro se compone de dímeros de tricarboxilatos cúpricos con una separación inter nuclear Cu-Cu corta (Figura1.9). Cada metal completa su esfera de coordinación pseudo-octaédrica con un ligando de agua opuesta al enlace Cu-Cu. El compuesto es muy hidrófilo y su color varía desde el azul oscuro (forma deshidratada) a color azul claro (forma hidratada).

Comúnmente se sintetiza en condiciones hidrotérmicas suaves (383-393 K), aunque también se ha sintetizado electroquímicamente. Puede alcanzar un área específica de aproximadamente 2200 m²/ g.

El MOF199 muestra un gran potencial para la purificación y separación de gases y su alta acidez de Lewis, lo hace adecuado para procesos catalíticos (Jorge Gascon S. A., 2008).

En contraste con las zeolitas, los MOF contienen un componente formador de parte orgánica de la estructura sólida. La presencia de este componente orgánico puede hacer a los MOFs más versátiles que las zeolitas para el desarrollo de materiales funcionales que pueden exhibir una respuesta debido a los estímulos externos. Por ejemplo, mientras que las zeolitas y aluminosilicatos puros en general no absorben las radiaciones UV de longitudes de onda después de los 220 nm, mientras que MOF-199 tiene un espectro de absorción con un máximo a 450 nm.

1.3.3 Los MOF's como fotocatalizador

La flexibilidad en la selección de una variedad de ligandos, junto con el número de posibles agrupaciones de metales, confiere a los MOF's sus características altamente versátiles. Este enorme potencial no ha pasado desapercibido en el campo de la fotocatalisis y en los últimos años un número considerable de artículos han explorado la fotoactivación de estos materiales. Con el fin de aprovechar la luz solar es necesario incluir en la matriz de los MOF's cromóforos y centros de separación de cargas, los cuales generalmente se derivan de las moléculas de los colorantes.

Algunos ejemplos interesantes de cómo las características de la MOF se pueden adaptar a la aplicación fotocatalítica es la variación sistemática de la brecha de banda de 4,0 a 3,3 eV mediante la selección de las estructuras de los grupos ligantes (Gascon 2008). En 2006 Mahatan et al., estudiaron por primera vez las propiedades fotocatalíticas de tres MOF's con diferente base metálica $[\text{Co}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)][\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}(\text{COO})_2]_2$, $[\text{Ni}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)][\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}(\text{COO})_2]_2\text{H}_2\text{O}$ y del $[\text{Zn}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)][\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}(\text{COO})_2]_2$ donde se evaluó la fotodegradación del anaranjado G, de la rodamina β , el azul R y el azul de metileno; observando que el uso de cada MOF como catalizador mejora la degradación de cada compuesto. En el 2008 se expone por primera vez las transiciones luminiscentes del MOF-5, (base Zn) y se compararon los espectros con los del óxido de zinc, con este estudio se comprobó que el MOF-5 presenta una mayor eficiencia en la reacción de oxidación, que la que presenta el TiO_2 degussa P25 bajo las mismas condiciones. En el 2011 se presentó un trabajo importante en el área de fotocatalisis con MOF's, ya que se llevaron las reacciones de oxidación del agua y la reducción del dióxido de carbono en presencia del MOF UiO-67 (base Zr) además muestran su eficacia en la transformación de compuestos orgánicos mediante tres reacciones, la reacción aza Henry, el acoplamiento aeróbico de aminas y la oxidación aeróbica del tioanisol (Wang, 2011). A partir de este momento el número de publicaciones relacionadas a los MOF's como fotocatalizadores.

Por otro lado, los MOF's que contienen Zr, Ru o Al como centros metálicos, también se han evaluado para la generación de hidrógeno a partir de soluciones de

donadores de electrones y, en algunos casos, aceptores de electrones tales como el viológico de metilo. La producción de hidrógeno utilizando trietanolamina como agente de sacrificio, se ha conseguido utilizando un MOF amino funcionalizado con Ti (IV) evaluado bajo irradiación de luz visible. Con el fin de promover la fotoactividad, este material también incorpora nanopartículas de Pt como co-catalizadores, que fueron cargados por fotodeposición (Horiuchi, 2012). Bajo estas condiciones, una tasa de producción de hidrógeno de aproximadamente 366 $\mu\text{mol/h}\cdot\text{g}$ se midió en una prueba de 9 horas. Del mismo modo NH₂-MIL-125 (Ti) ha sido utilizado para la reducción de CO₂ a formiato bajo irradiación visible en solución de acetonitrilo.

Sin embargo, a pesar de los significativos avances descritos anteriormente, que se han logrado en un corto período de tiempo, el uso de los MOF's como fotocatalizadores aún requiere mejoras adicionales significativas para ser plenamente competitivo. Una limitación importante de este tipo de materiales es su pobre estabilidad, en particular en presencia de agua y la irradiación intensa.

Algunas estructuras de MOFs basados en Zr⁴⁺, Ti⁴⁺ y Fe³⁺ con ligantes carboxilato, o Zn²⁺ con ligantesengarces imidazolato, soportan soluciones acuosas, pero se requieren estudios a largo plazo. Por otra parte, las tasas de rendimiento de los catalizadores siguen siendo bajas en la mayoría de los casos, la fuerte dependencia de los agentes de sacrificio para la generación de hidrógeno y la reducción del dióxido de carbono pueden retrasar significativamente el progreso práctico.

1.4 Fotoreformación del glicerol

Entre los alcoholes, el glicerol (1, 2, 3-propanotriol) tiene una amplia aplicación; esta molécula se utiliza en pastas dentales, medicamentos, cosméticos, jabones, como edulcorante en pasteles y como agente humectante en el tabaco. El glicerol está disponible en grandes cantidades. Hoy en día el glicerol se obtiene como subproducto de la producción de biodiesel, una tonelada de biodiesel produce, unos 100 kg de glicerina pura. A lo cual sólo pequeñas cantidades de glicerol se utilizan para sintetizar

otras moléculas útiles como, por ejemplo, los poliéteres y ésteres. Por tanto, es de gran importancia tratar de hacer productos de valor añadido a partir de glicerol como alternativa a su eliminación mediante incineración.

La oxidación aeróbica del glicerol se ha estudiado mediante el uso de catalizadores de Pd/C, Pt/C y, más recientemente, de Au/C bajo diferentes condiciones experimentales, donde la distribución de los productos y la selectividad se controlan variando la temperatura y los valores de pH del medio de reacción. Por ejemplo, la oxidación sobre catalizadores Au/C y Pt/C produjo ácido glicérico. Se ha descrito también la oxidación de ambos grupos hidroxilo primarios de glicerol en presencia de catalizadores de Pt/CeO₂ que producían ácido tartrónico con una selectividad de 40%. El electro-oxidación catalítica de glicerol produce principalmente 1,3-dihidroxiacetona utilizando como agente oxidante piperidina-1-oxilo y Ag/AgCl como catalizador. Por otra parte la oxidación fotocatalítica con TiO₂ de algunos alcoholes tiene una gran selectividad a formar sus aldehídos correspondientes o incluso llegar a la mineralización en tiempo prolongados de reacción (Augugliaro, 2010).

La oxidación fotocatalítica sobre catalizadores en suspensión (por ejemplo, dióxido de titanio) se ha propuesto como un proceso sostenible para el tratamiento y purificación de agua y aguas residuales, así como el proceso para la conversión de la energía solar en hidrógeno a partir de compuestos orgánicos. El TiO₂ muestra relativamente una alta reactividad y estabilidad química bajo la luz ultravioleta (<387 nm), cuya energía excede la banda prohibida de 3,3 eV en la fase cristalina anatasa. El desarrollo de fotocatalizadores que presentan una alta reactividad bajo la luz visible ($\lambda > 380$ nm) debería permitir proceder a las reacciones utilizando la parte principal del espectro solar o una iluminación interior de baja potencia. Hasta hoy en día, se han propuesto varios enfoques para la modificación del TiO₂:

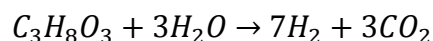
- a. dopaje o modificación de la superficie por metales nobles y de transición (Anpo, 2000)
- b. preparación de formas reducidas de TiO_{2-x} (Nakamura, 2000)
- c. sensibilización de TiO₂ usando colorantes (Chattererjee, 2001)

d. sensibilización de TiO₂ con semiconductores que tienen menor energía de banda prohibida (Hirai, 2001)

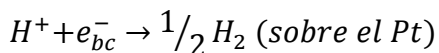
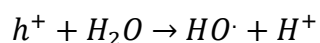
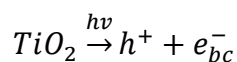
e. dopaje con compuestos no metálicos (N, S, C, B, P, F, I) (Janus, 2007; Zaleska, 2007)

f. dopaje o modificación de la superficie con sustancias luminiscentes (Feng, 2008).

Se demostró que el hidrógeno se puede producir de manera eficiente por la vía fotocatalítica reformando una solución acuosa de glicerol, llevando eventualmente a la conversión completa de glicerol en H₂ y CO₂ bajo condiciones moderadas (Daskalaki 2009) como se da por la siguiente ecuación:



Un grupo de investigación (Daskalaki, 2009; Kondarides, 2008; Peng, 2009; Daskalaki, 2011) utilizó TiO₂ cargado con platino para la producción de hidrógeno mediante el reformado de glicerol. El efecto de la carga de platino, el contenido de la carga de catalizador en la suspensión, la concentración del glicerol, el pH de la solución y el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción se estudiaron a detalle por Daskalaki et al. (Daskalaki, 2009). Los resultados obtenidos mostraron que la reacción procede con los productos intermedios como el metanol y el ácido acético, los cuales eventualmente resultan en la completa conversión de glicerol a H₂ y CO₂. Se observó una mayor tasa de los fotocatalizadores de TiO₂ cargados con Pt del 0.1% al 0.5% peso, mientras que un mayor aumento de contenido de platino dio lugar a decrecer la eficiencia de reacción. La reacción se ve favorecida por soluciones neutras y básicas, en comparación con soluciones ácidas, y la velocidad de reacción aumentó sustancialmente al aumentar la temperatura de 40 a 80°C (Daskalaki, 2009). Propusieron que el glicerol se degrada a través de la oxidación de manera continua desde gliceraldehído, glicolaldehído y ácido glicólico, y por medio de descarboxilación, forman CO₂ y H₂O finalmente. El hidrógeno se produce a partir de un electrón aceptor de H⁺ y los electrones de conducción atrapados por el Pt según las siguientes ecuaciones (Peng, 2007):



Gombac et al. realizó un estudio comparativo de la conversión fotocatalítica de etanol y glicerol utilizando fotocatalizadores de CuOx/TiO2 (Gombac, 2009). El efecto de la ruta de preparación del fotocatalizador y de la naturaleza de los iones de cobre presentes en la superficie de las TiO2 también fueron investigados. Ellos encontraron que altas concentraciones de Cu(I) conducen a mayores rendimientos de hidrógeno que el obtenido con Cu(0). Se puede asegurar que la conversión fotocatalítica de glicerol podría ser un método prometedor en la conversión de energía solar a energía química. En ese momento, el TiO2 modificado con platino es el fotocatalizador más intensamente explorado.

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

La fórmula molecular del glicerol es $C_3H_8O_3$, el número CAS es 56-81-5 y su peso molecular es de 92.09 g/mol, fue adquirido de la firma Fermont y tiene una pureza de 99.5%, su densidad es de 1.26g/cm³ y tiene un punto de ebullición de 290 °C., su estructura se puede apreciar en la Figura 2.1. Actualmente es mayormente utilizada en el área de cosméticos y medicina.

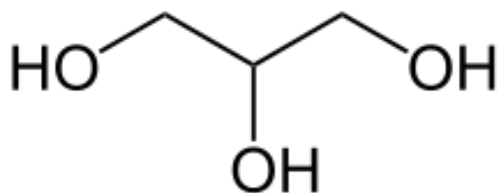


Figura 2.1 Estructura de la molécula del glicerol (NEUROtiker, 2007)

El óxido de titanio está presente en tres fases, rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura tetragonal) y brookita (estructura ortorrómbica), cada fase presentan diferentes propiedades físicas (Winkler, 2003). En este estudio se utilizó el dióxido de titanio P25 sintetizado por la firma Evonik Industries AG (antes Degussa GmbH) la cual contiene un aproximado de 81% en la fase anatasa y 19% en la fase rutilo (Raj, 2009). También se utilizó dióxido de titanio sintetizado en el laboratorio de catálisis y materiales (ESIQIE-IPN) por el método solvotérmico, utilizando como precursor de titanio el isopropóxido de titanio.

El MOF-199 es un material altamente poroso (aprox. 2100 m²/g) el cual tiene como matriz al cobre y como agente ligante el ácido 1, 3, 5, benciltricarboxilato. Es

utilizado como catalizador por los sitios ácidos de Lewis y por los sitios libres del Cu (II) (Alaerts, 2006). El MOF-199 adquirido fue sintetizado por la firma alemana BASF SE y es producido bajo el nombre comercial Basolite™ C300, tiene una densidad de 0.35g/cm³ y un tamaño de partícula de 15.96µm.

2.2 Métodos

2.2.1 Síntesis del MOF-199

2.2.1.1 Caracterización del MOF-199 comercial

El MOF-199 se adquirió de sigma-aldrich (MOF-199c) y se caracterizó por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, reflectancia difusa, espectroscopia IR y TGA/DSC (análisis termo gravimétrico y calorimetría diferencial de barrido), para conocer las propiedades físicas y texturales del material, y proponer una ruta de síntesis.

2.2.1.2 Metodología de síntesis del MOF-199

El MOF-199 se sintetizó utilizando como precursor de cobre el acetato de cobre monohidratado y como agente estructurante el ácido 1, 3, 5-Benciltricarboxilato (BTC) y el 1, 3, 5-tri (4-carboxifenil) benceno (BTB) Figura 2.2. Se realizó un estudio previo de síntesis, cambiando la concentración de los reactivos, el agente estructurante, el tiempo de síntesis, la temperatura de síntesis y el tipo de secado tabla 2.1.

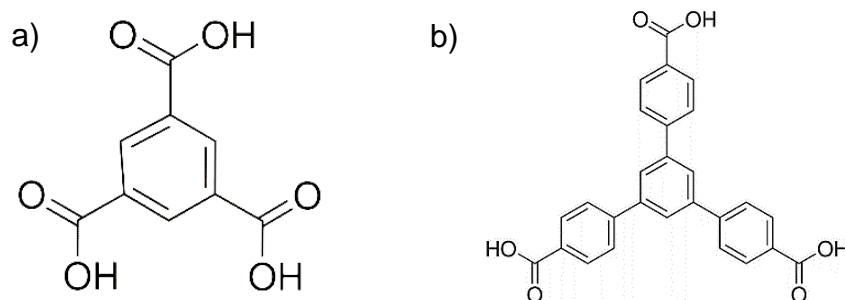


Figura 2.2 a) molécula del ácido 1,3,5-Benciltricarboxilato (BTC) y del b) 1,3,5-tri(4-carboxifenil)benceno(BTB) (Makioka, 2007).

Las muestras se analizaron por reflectancia difusa y espectroscopia FTIR para comparar con los espectros obtenidos por el MOF-199 comercial, se determinó seguir la ruta de síntesis del MOF199-5 ya que fue el que presento las mismas características físicas que el MOF-199 comercial.

Tabla 2.1 Matriz de síntesis del MOF-199

Muestra	Precursor	Agente ligante	Agente oxidante	Temperatura/tiempo de síntesis	Tipo de secado
MOF199-1	AcCu	BTB	Et3N 4%	Ambiente/24h	50°C
MOF199-2	AcCu	BTB	Et3N 2%	Ambiente/24h	50°C
MOF199-3	AcCu	BTB	Et3N 2%	Ambiente/24h	Rotavapor
MOF199-4	AcCu	BTB	-	Ambiente/24h	50°C
MOF199-5	AcCu	BTC	Et3N 2%	Ambiente/24h	50°C
MOF199-6	AcCu	BTC	-	Ambiente/24h	50°C
MOF199-7	AcCu	BTC	-	85°C/48h	50°C
MOF199-8	AcCu	BTC	-	85°C/24h	50°C

2.2.1.3 Síntesis del MOF199-5 (MOF-199s).

Se preparó una solución (solución 1) de 6ml de etanol, agua y DMF (dimetilformamida) 1:1:1, se le adiciono 200mg de acetato de cobre monohidratado y se mantuvo en agitación durante 10 minutos, se preparó una segunda solución (Solución 2) con etanol, agua y DMF 1:1:1, se le adiciono 100mg de BTC y se mantuvo en agitación durante 10 minutos, la solución 1 (precursor de cobre) y la solución 2 (agente ligante) se mezclaron en un vial hermético de 20ml y se mantuvo en agitación

durante 24 horas a condiciones ambiente, a la primera hora de agitación se le agrego 0.2ml de trietilamina (como agente oxidante), las condiciones de reacción sugieren una reacción del tipo SN2. La mezcla se lavó y centrifugo con 5ml de DMF por 5 veces y se colocó en una estufa a 50°C durante 5 horas el producto seco se molió y se tamizó con una malla del número U.S.80. En la Figura 2.3 se muestra el esquema condensado de la síntesis del MOF199s

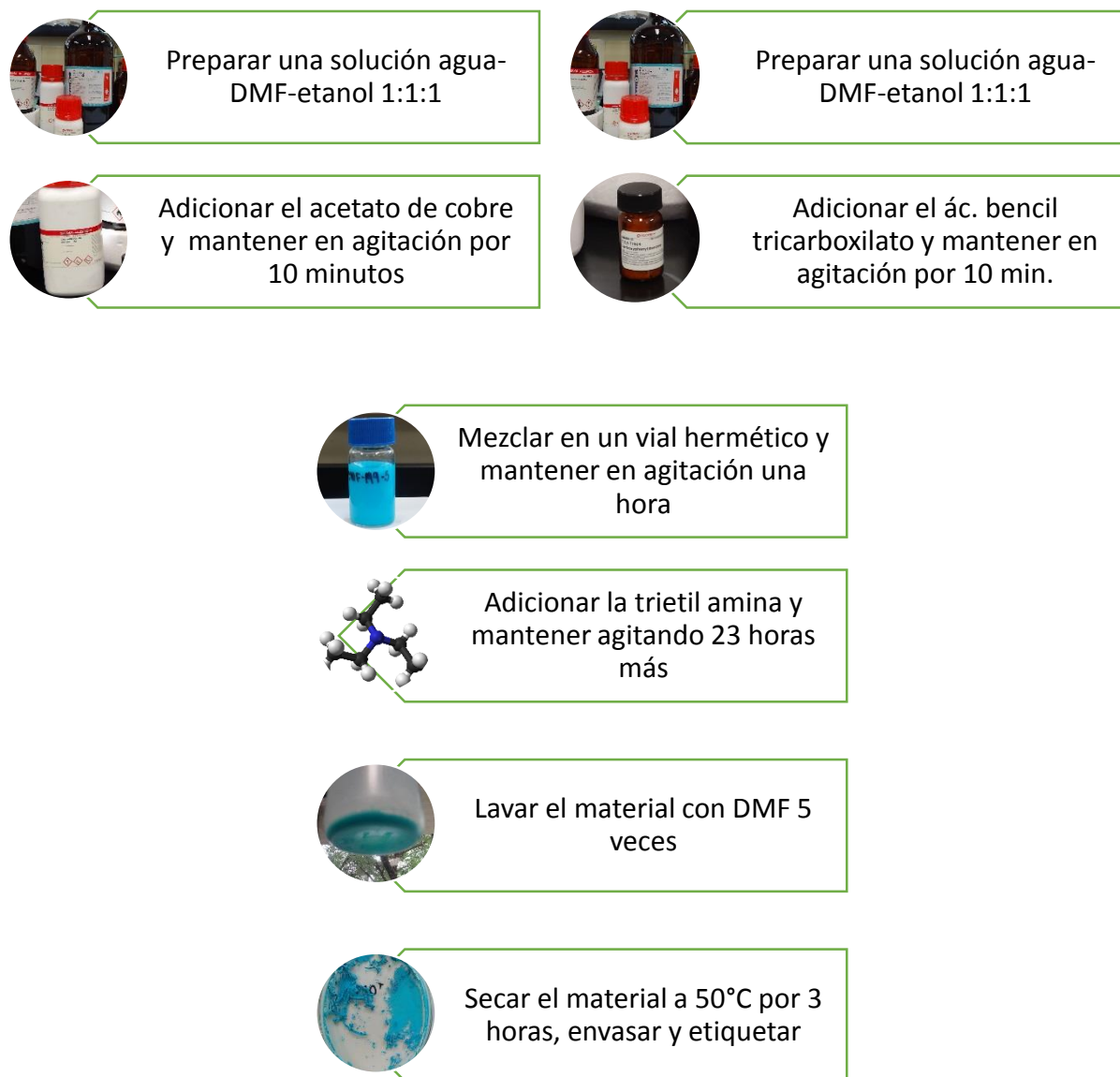


Figura 2.3 Esquema de síntesis del MOF199s.

2.2.2 Síntesis del TiO_2 .

Se colocaron 100ml de etanol grado absoluto en un matraz Erlenmeyer y se le adicionaron 1.1 gramos de tetra-isopropoxido de titanio (TIPT), se sónico la solución durante 5 minutos, posteriormente se le adicionó ácido nítrico concentrado por goteo hasta obtener un pH menor a 1.5 y se mantuvo la solución en agitación constante durante 10 minutos. Se añadieron 10ml. de agua desionizada por goteo (5 gotas por minuto aproximadamente) manteniendo la agitación. Se precipito la solución utilizando hidróxido de amonio, se utilizaron aproximadamente 8ml. para obtener un pH de 9. La solución se colocó en un vial de teflón y posteriormente en un autoclave de acero inoxidable. El autoclave se colocó en una estufa a temperatura constante 100°C durante 24 horas. Al final se retiró la solución del autoclave y se lavó con 40ml de agua desionizada y se centrifugó para precipitar los sólidos formados (se repitió el proceso de lavado 3 veces). El sólido obtenido se secó en una mufla a 50°C en presencia de aire durante 3 horas. La Figura 2.4 muestra el esquema de síntesis de la titania.

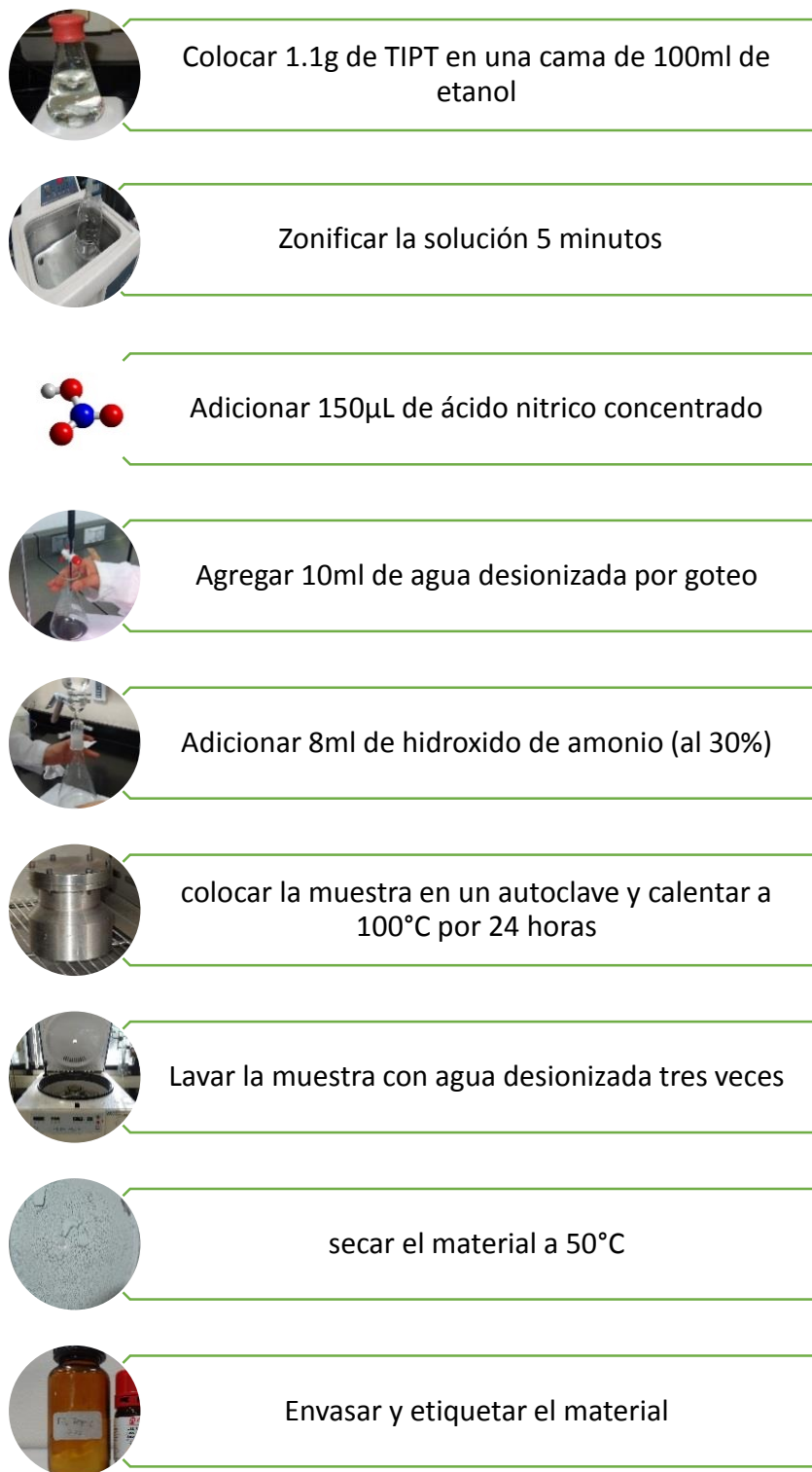


Figura 2.4 Esquema de síntesis del TiO_2 .

2.2.3 Síntesis del compuesto MOF-199/TiO₂ por mezcla física (MM)

En la síntesis del compuesto MM se utilizó el MOF199c y el TiO₂ comercial P25 (adquirido de la firma alemana Degussa) (Figura 2.5). Se pesó la cantidad de MOF199c necesaria y se colocó en un mortero de ágata, posteriormente se pesó la cantidad de TiO₂ y se añadió al mortero para ser mezclado con el MOF199c; se tomó el pistilo de ágata y se procedió a la molienda de los dos reactivos hasta obtener una mezcla de color homogéneo, al final se tamizó el compuesto con una malla del número U.S.80. Se prepararon 200mg. de los compósitos a diferentes concentraciones 5, 10, 25, 50 y 75 por ciento peso. Los compósitos obtenidos se caracterizaron por las técnicas FT-IR, TGA y reflectancia difusa.



Figura 2.5 Esquema de síntesis del compuesto MM.

2.5.2 Síntesis del composito MOF-199/TiO₂ por mezcla química desde isopropóxido de titanio (MSP).

En la síntesis del composito MSP se utilizó el MOF199c y TiO₂ sintetizado por el método solvotérmico a baja temperatura. El MOF199c se incorporó durante el proceso de síntesis del TiO₂ descrito en el capítulo 2.2.2. El MOF199c se colocó en la solución final después de haber precipitado el hidróxido de titanio. La solución resultante se colocó en un autoclave y se mantuvo a una temperatura de 100°C y 24 horas, el precipitado formado se lavó con 30ml de una solución de DMF, etanol y agua desionizada (1:1:1) y se centrifugo (el proceso de lavado se repitió 5 veces). El sólido obtenido se secó en una mufla a 50°C en presencia de aire durante 3 horas. La Figura 2.6 se muestra el esquema condensado de la síntesis del composito MSP

Se prepararon 200mg. de los compositos a diferentes concentraciones 5, 10, 25, 50 y 75 por ciento peso. Los compositos obtenidos se caracterizaron por las técnicas FT-IR, TGA y reflectancia difusa.



Colocar 1.1g de TIPT en una cama de 100ml de etanol y s3nicar por 5 minutos



Adicionar 150 μ L de 3cido nitr3ico concentrado y 10ml de agua desionizada



Adicionar 8ml de hidroxido de amonio (al 30%)



Agregar el MOF-199



colocar la muestra en un autoclave y calentar a 100°C por 24 horas



Lavar la muestra con agua desionizada tres veces y secarla a 50°C



Envasar y etiquetar el material

Figura 2.6 Esquema de s3ntesis del compuesto MSP.

2.2.5 Síntesis del composito MOF-199/TiO₂ por mezcla química desde el TiO₂-P25 (MSA)

En la síntesis del composito MSA se utilizó el MOF199s y TiO₂-P25. El TiO₂-P25 se incorporó durante el proceso de síntesis del MOF199s descrito en el capítulo 2.2.1.3. El TiO₂-P25 se colocó después de la etapa de oxidación al agregar la trietil amina. El lavado y el secado se repitieron a las mismas condiciones de la síntesis del MOF199s. La Figura 2.7 muestra el esquema condensado de la síntesis del composito MQs

Se prepararon 200mg. de los compositos a diferentes concentraciones 5, 10, 25, 50 y 75 por ciento peso. Los compositos obtenidos se caracterizaron por las técnicas FT-IR, TGA y reflectancia difusa.

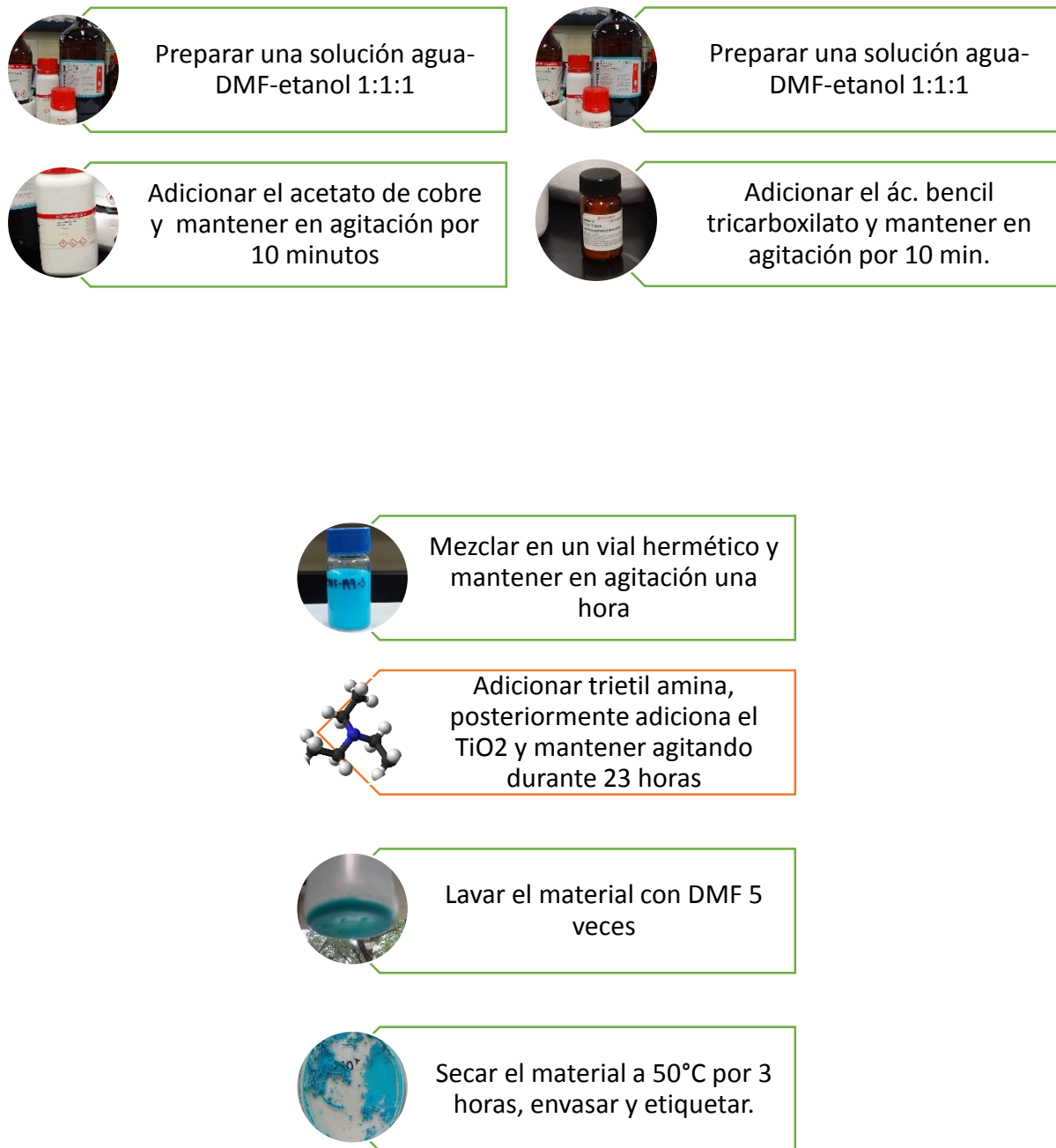


Figura 2.7 Esquema de síntesis del compuesto MSA.

2.2.6 Matriz de catalizadores a evaluar

Los catalizadores propuestos para evaluación son los mostrados en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Matriz de catalizadores sintetizados para evaluación.

	Porcentaje de TiO ₂ en MOF199			
Tipo de mezclado	95%	75%	50%	25%
MM	5MM	25MM	50MM	75MM
MQi	5MQi	25MQi	50MQi	75MQi
MQT	5MQs	25MQs	50MQs	75MQs

2.3 Evaluación.

El reactor para llevar a cabo la reacción fotocatalítica consistió en viales claros de 25ml (thermoscientific i-chem) donde se depositó el catalizador y el glicerol formando una suspensión homogénea. El sistema de irradiación consiste en una lámpara Oriel Instruments modelo 66901, potencia 50w-500w con una lámpara de irradiación Hg (Xe) la cual emite de los 200nm hasta los 1000nm, emitiendo mayormente en la región UV. El sistema también cuenta con una parrilla de agitación la cual mantiene la suspensión homogénea. En la Figura 2.8 se muestra una fotografía del sistema de irradiación utilizado.



Figura 2.8 Sistema de irradiación

2.3.1 Sistema de reacción

Se utilizó la lámpara Oriel modelo 66901 para irradiar el vial i-chem el cual contiene la solución de glicerol y el fotocalizador, el vial se colocó sobre la parrilla de agitación y se cubrió con un reflector para evitar que se disipé el haz de luz. Se irradió con una lámpara de Hg (Xe) y una potencia de 200 watts por 24 horas. En la Figura 2.9 se muestra una fotografía del sistema de reacción utilizado.



Figura 2.9 Sistema de reacción

2.3.3 Longitud de irradiación

Las muestras 50MM, 50MQi y 50MQs (descritas en el apartado 2.5) se irradiaron utilizando diferentes regiones de luz (luz visible, luz ultravioletas y luz ultravioleta-visible). El filtro V-Y43 permite el paso de luz con una frecuencia mayor a 390nm (luz visible) y el filtro U-340 permite el paso de luz con una frecuencia alrededor de 340nm (luz ultravioleta), al no poner ningún filtro en la lámpara, está emite en toda la región 200nm-1000nm (ultravioleta-visible). La figura 2.10 muestra el filtro utilizado y su respectivo espectro de emisión.

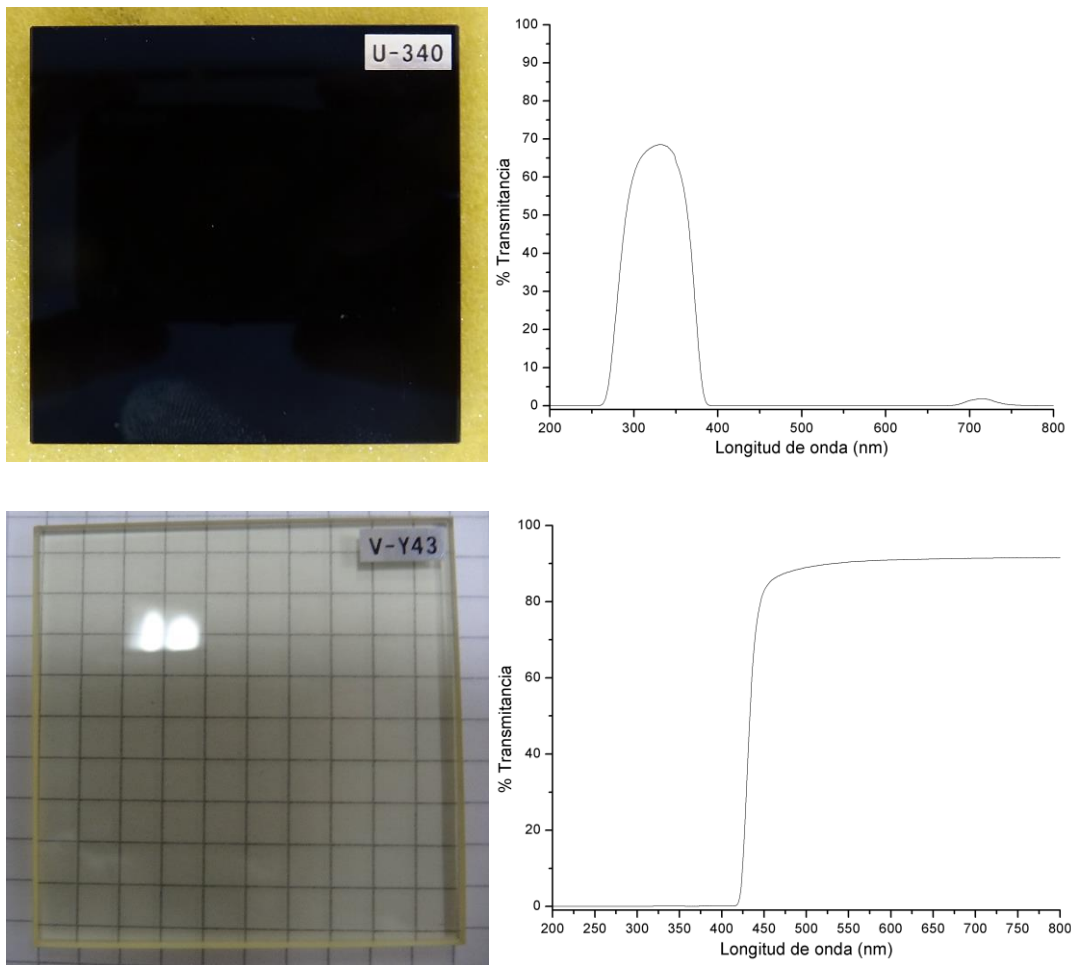


Figura 2.10 Filtros de luz y su espectro de absorción

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Síntesis del MOF-199

Con el propósito de verificar que no existieron cambios significativos en la estructura cristalina del MOF199 asociados al método de síntesis propuesto, fueron empleadas las técnicas de difracción de rayos x, la microscopía electrónica de barrido, el análisis termo gravimétrico, las espectroscopias de reflectancia difusa e infrarrojo.

3.1.1 Propiedades estructural y morfológica

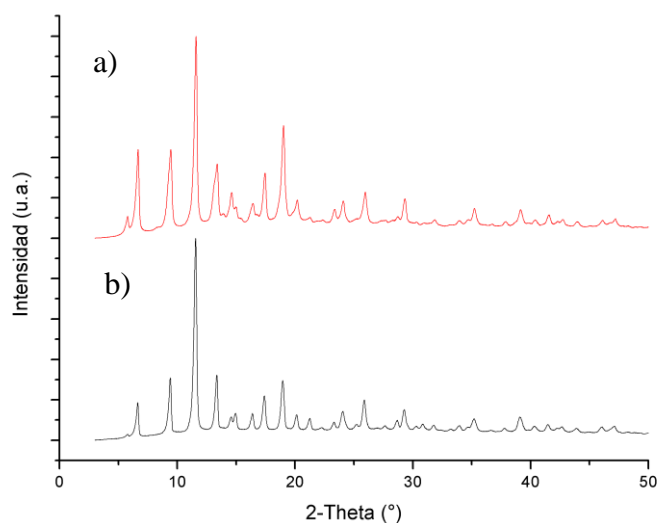


Figura 3.1 Patrones de difracción del MOF199c a) y del MOF199s b).

En la Figura 3.1 se hace una comparación de los patrones de difracción del MOF199 comercial (MOF199c, descrito en el capítulo 2.2.1.1) y del MOF199 sintetizado (MOF199s, descrito en el capítulo 2.2.1.3) en donde se muestra un alta cristalinidad en ambos materiales, los picos característicos del MOF199 ($2\theta = 6.9^\circ$,

9.5°, 11.6°, 13.4°, 17.5°, 19.0° ((Pradip Chowdhury, 2009) y (Yang, 2008)) aparecen en los patrones de DRX.

La morfología del MOF199c y del MOF199s obtenida por microscopia electrónica de barrido se muestra en la Figura 3.2; el MOF199 se presenta una estructura octaédrica, el tamaño de las partículas es variada, el MOF199c presenta tamaños de partícula de 10-20 μm , Figura 3.2 a). Al ser sintetizado en el laboratorio se observa que la morfología del MOF199 no presenta cambios significativos, sin embargo el tamaño de partícula es de 5-30 μm esto asociado al tiempo de síntesis y a la concentración del material precursor (Thuy Thi, 2013) Figura 3.2 b).

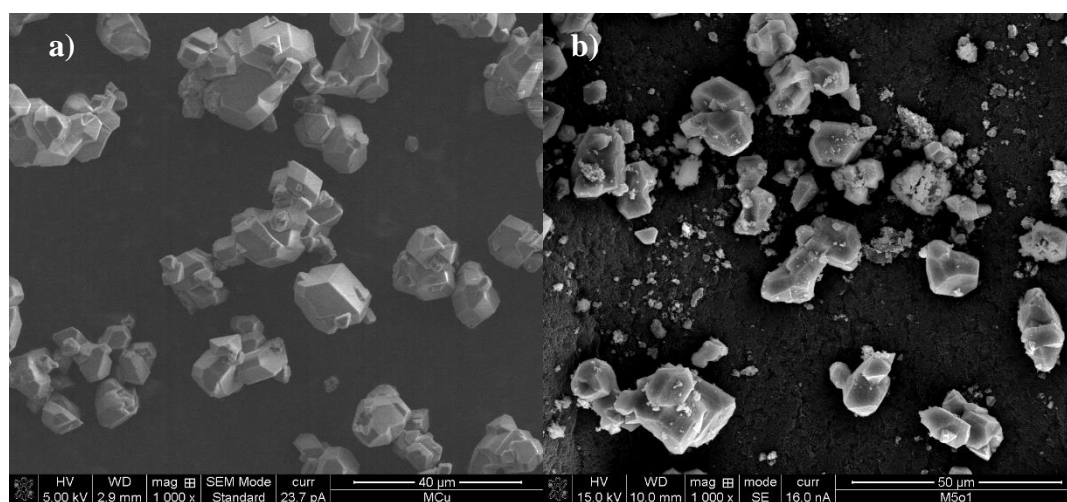


Figura 3.2 Micrografía electrónica de barrido del a) MOF199c y del b) MOF199s

3.1.2 Estabilidad térmica.

El análisis de termogravimetría (TGA) del MOF199c (Figura 3.3) tiene dos pérdidas principales de peso. La primera pérdida de peso es del 24 % aproximadamente y ocurre entre los 30°C y 150°C debido a la eliminación del solvente contenido en los poros. La segunda pérdida de peso fue del 46% entre el intervalo de temperatura de 300°C - 410°C debido a la descomposición de la matriz orgánica (Thuy

Thi, 2013). Por otra parte el MOF199s no sigue esta tendencia debido a que en el primer paso de pérdida de peso no solo pierde el solvente contenido en los poros, también pierde parte de los materiales precursores que no se retiraron durante su síntesis, los cuales se pueden observar como partículas amorfas (ordenamiento local) en la Figura 3.2 b), ambos materiales permanecen estables a partir de los 410°C.

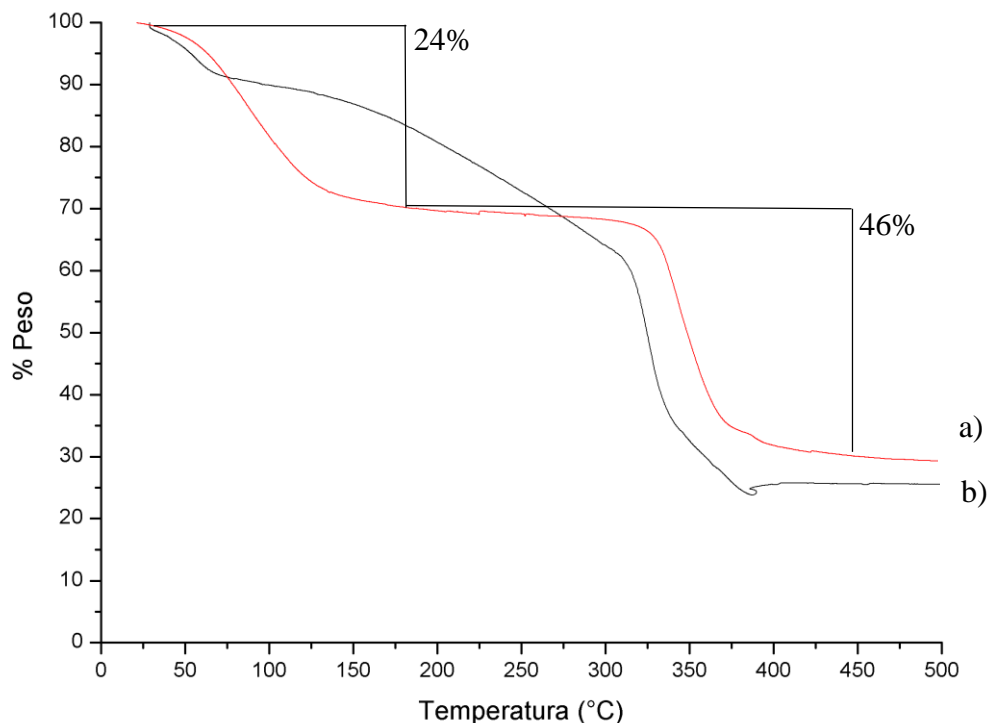


Figura 3.3 Análisis termogravimétrico de la muestra MOF199c a) y del MOF199s b)

3.1.3 Propiedades ópticas

Todos los espectros UV-VIS se caracterizan por las absorciones en los complejos de transferencia de carga y transiciones en las regiones d-d. En particular, el espectro obtenido en la muestra MOF199c muestra un borde en torno a 320 nm debido a una transición de oxígeno a los iones de cobre (fenómeno conocido como transferencia de carga del ligando al metal, LMCT por sus siglas en inglés) y una banda con un máximo a aproximadamente 650 nm, debido a una transición d-d de las especies de Cu (II). La

posición de la energía de banda d-d es típico en las especies de Cu (II) debido a su geometría local octaédrica distorsionada pero la relación de intensidad entre de las transiciones d-d y las transiciones LMCT es inusualmente fuerte (Elisa Borfecchia, 2012). Para una geometría octaédrica perfecta la transición d-d es un dipolo prohibido y por lo tanto es extremadamente débil, mientras que una distorsión progresiva en la geometría octaédrica provoca un aumento de la banda de transición d-d debido a una hibridación en la transición p-d (C. Prestipino, 2006), lo cual se puede observar en el espectro obtenido de la muestra MOF199s el cual presenta una mayor absorción por parte de sus bandas figura 3.4 a).

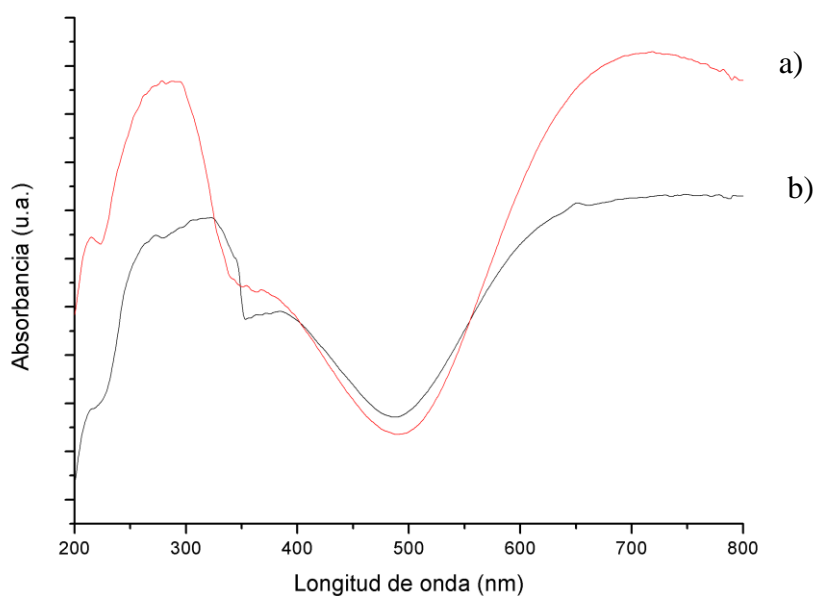


Figura 3.4 Espectros UV-Vis del MOF199c a) y del MOF199s b)

Todas las bandas de vibración de los espectros IR (Figura 3.5) concuerdan con los datos publicados sobre MOF199 (Yingwei Li, 2007). Al comparar los espectros obtenidos de ambos materiales se observa que exhiben una fuerte vibración de los aniones carboxilato en 1320 cm^{-1} - 1420 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} - 1660 cm^{-1} , lo que demuestra la existencia de la reacción de los grupos -COOH del ácido 1,3,5-bencentricarboxílico con los iones metálicos (Thomas Classen, 2007). La aparición de una banda ancha a 3200 cm^{-1} indica la presencia de agua y grupos -OH en la estructura del material. Las

bandas a 528 cm^{-1} - 606 cm^{-1} , son las vibraciones correspondientes al Cu-O (Gamze Bozkurt, 2014). En la tabla 3.1 se muestran las principales bandas de absorción observadas.

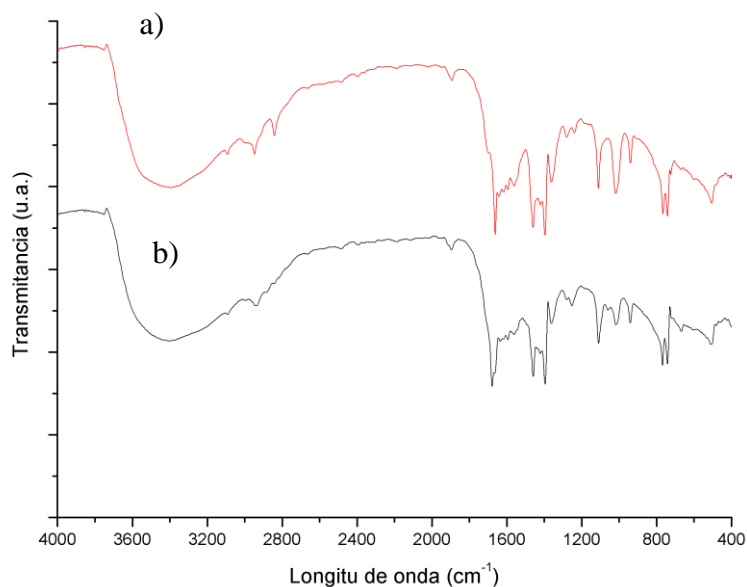


Figura 3.5 Espectro de IR del MOF199c a) y del MOF199s b)

Tabla 3.1. Bandas de absorción presentes en los catalizadores MM, MQi y MQs

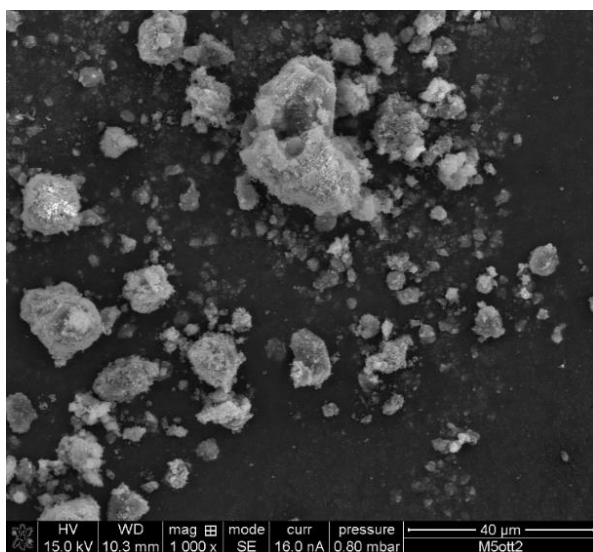
Modo	Descripción	Frecuencia cm^{-1}
Grupo carboxílico		
$\nu(\text{OH})$	O-H libre	3572
$\nu(\text{OH})$	O-H enlazado	3200 (ancho)
$\nu(\text{C}=\text{O})$	C=O	1700-1765
$\nu(\text{C}-\text{O})$	C-O	1200-1300
$\delta(\text{COH})$	C-O-H flexionado	1300-1400
$\nu(\text{C}-\text{COOH})$	C-C	1150-1200
$\pi(\text{COH})$	OH flexionado	900-950
Grupo Carboxilato 1500-1660		
$\nu(\text{OCO})$	OCO asimétrico	1500-1660
$\nu(\text{OCO})$	OCO	1320-1420
Grupo Fenilo		
$\gamma(\text{C}-\text{H})$	C-H asimétrico	900
$\gamma(\text{C}-\text{H})$	C-H	740
Metal		
$\rho(\text{Cu}-\text{O})$	CuO fuera de plano	528-606

3.2 Síntesis del Composito MOF199/TiO₂

Se realizó una comparación de la morfología y de las propiedades ópticas de los catalizadores sintetizados por las diferentes rutas propuestas en el capítulo 2.2.3-2.2.4.

3.2.1 Morfología.

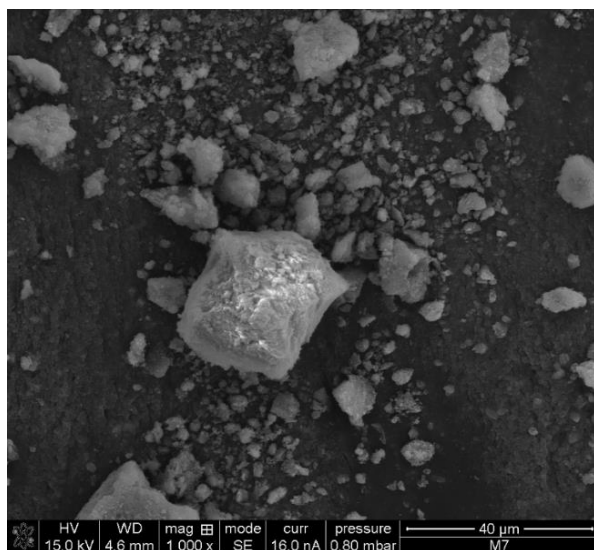
En la Figura 3.6, 3.7 y 3.8 se muestran las micrografías de los catalizadores 50MM, 50MSP y 50MSA respectivamente (descritos en el capítulo 2.2), los cuales no presentan un tamaño de partícula uniforme; en las tres micrografías se observa que hay una dispersión homogénea del TiO₂ (partículas amorfas) sobre los cristales del MOF199, en el catalizador 50MSA (Figura 3.8) contiene una mayor cantidad de TiO₂ disperso sobre el soporte, lo que puede compararse con los análisis de espectroscopia de energía dispersa (EDAX) ya que presenta un mayor porcentaje de Ti en las partículas, además este catalizador fue sintetizado incorporando el TiO₂ (P25) durante la síntesis del MOF199 por lo que parte del material amorfo corresponde al precursor de Cu y a los ligantes orgánicos utilizados para su síntesis.



Elemento	%Peso
C	48.33
O	43.9
Ti	6.76
Cu	1.01
Total	100

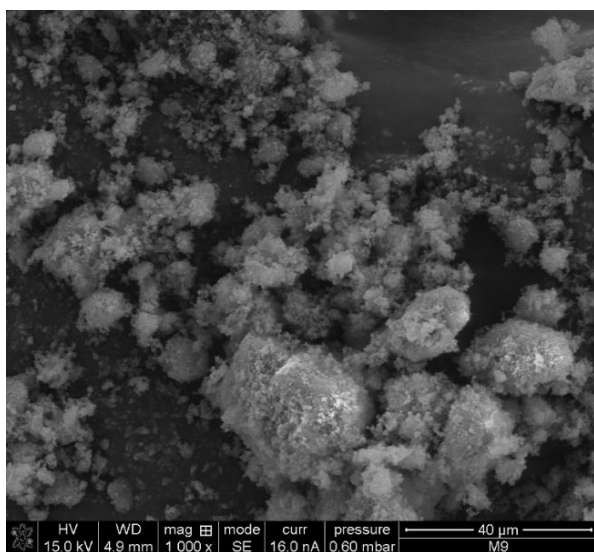
Figura 3.6 Micrografías del catalizador 50MM y su análisis EDAX

Elemento	%Peso
----------	-------



C	50.95
O	45.79
Ti	2.41
Cu	0.85
Total	100

Figura 3.7 Micrografías del catalizador 50MSP y su análisis EDAX.



Elemento	%Peso
C	47.9
O	43.38
Ti	7.73
Cu	0.99
Total	100

Figura 3.8 Micrografías del catalizador 50MSA y su análisis EDAX.

3.2.2 Propiedades ópticas

Se presentan los resultados de las propiedad ópticas de las muestras al 75% (75MM, 75MSP y 75MSA), ya que para las muestras al 50% y se 25% se obtuvieron los mismos espectros pero con una mayor intensidad.

Los catalizadores sintetizados al 75% (75MM, 75MSP y 75MSA) se caracterizaron por reflectancia difusa UV-VIS (Figura 3.9), los tres materiales presentan absorción de luz en la región UV (banda de absorción 320 nm aprox.), sin embargo en la región visible el catalizador 75MQi no presenta ninguna banda de absorción, esto se debe a que el cobre está parcialmente oxidado y por lo tanto no presenta transiciones d-d. La banda de absorción del TiO_2 a 320 nm por lo que se traslapa con la banda de MOF199.

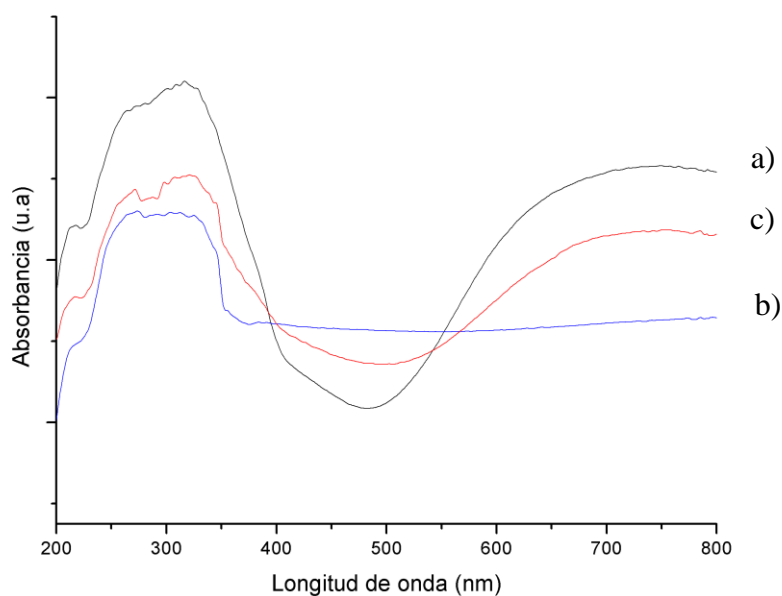


Figura 3.9 Espectros UV-Vis del 75MM a), 75MSP b) y 75MSA c).

La espectroscopia IR de las muestras al 75% (Figura 3.10) presentan las bandas características del MOF199 mostradas en la figura 3.5, las cuales corresponden a la vibración del grupo carboxilo (1320 cm^{-1} - 1420 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} - 1660 cm^{-1}). En los 900 cm^{-1} se observa el pico característico de las vibraciones del metal-oxígeno correspondientes al TiO_2 . En el espectro de la muestra 75MSP (figura 3.7 b) no se definen las vibraciones del grupo carboxilato (1320 cm^{-1} - 1420 cm^{-1} , O-C-O) esto se debe a que durante la síntesis de este catalizador se le añadió amonio para la precipitación del TiO_2 lo que pudo reaccionar con el grupo carboxílico del MOF199 y

formar acetato de amonio, lo cual se comprueba por el tipo de banda de vibración presente en 1300 cm^{-1} - 1600 cm^{-1} (Wyandotte, 2009).

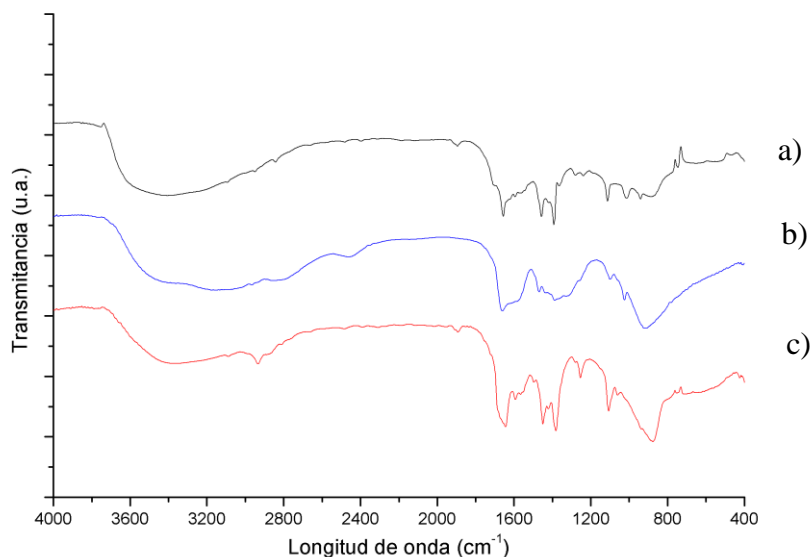


Figura 3.10 Espectro de IR del 75MM a), 75MSP b) y 75MSA c).

3.3 Evaluación fotocatalítica

3.3.1 Con diferentes longitudes de irradiación.

Se tomaron como referencia y se irradiaron los catalizadores al 50% (50MM, 50MSP y 50MSA) con tres longitudes de onda diferentes, UV, VIS y UV-VIS, para seleccionar la longitud de onda óptima (i. e. mejorar el rendimiento de H_2).

Las Figuras 3.11, 3.12 y 3.13 se muestra el rendimiento obtenido de hidrógeno bajo las condiciones descritas en el capítulo 2.3.2. En los gráficos se puede observar que con la irradiación VIS el rendimiento de hidrógeno fue mínimo, esto se debe a que solo la parte correspondiente al Cu del MOF199 en el catalizador absorbe energía, por lo que no es posible que el TiO_2 interaccione, o que sea capaz de formar los pares electrón hueco recibiendo los electrones por parte del MOF199. Con la irradiación UV

se obtiene un mayor rendimiento de H₂, esto se debe a que el TiO₂ absorbe fotones y crea los pares electrón hueco necesarios para la formación de iones y llevar a cabo la oxidación del glicerol y la reducción del agua, sin embargo el MOF199 no interviene en la reacción, ya que la energía que absorbe en la región UV corresponde a los anillos aromáticos de su matriz. Utilizando todo el espectro UV-VIS se obtiene el mayor rendimiento de H₂, esto se debe a que tanto el TiO₂ como el MOF199 absorben fotones, por lo que el MOF199 se funcionaliza como receptor de fotones e inyector de electrones al TiO₂, con lo que aumenta su rendimiento.

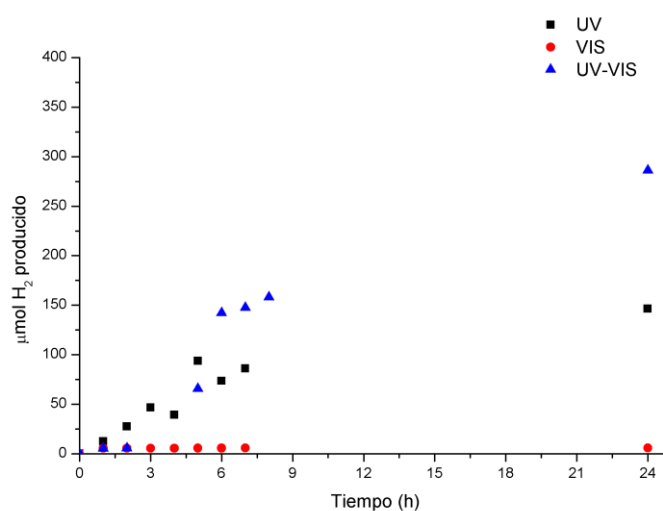


Figura 3.11 Evaluación del catalizador 50MM

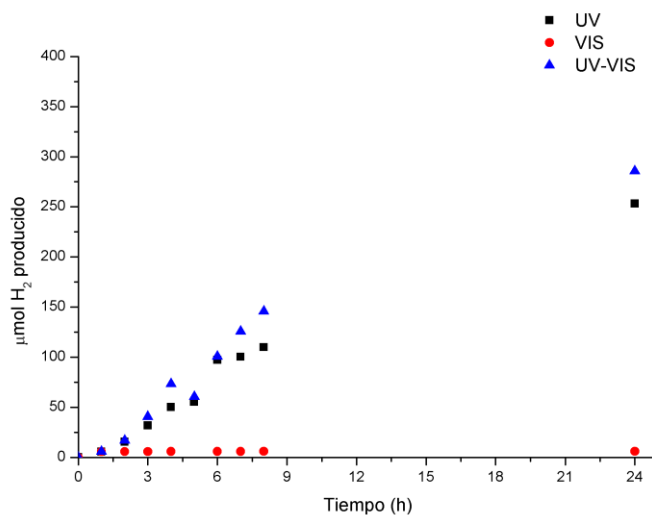


Figura 3.12 Evaluación del catalizador 50MSP

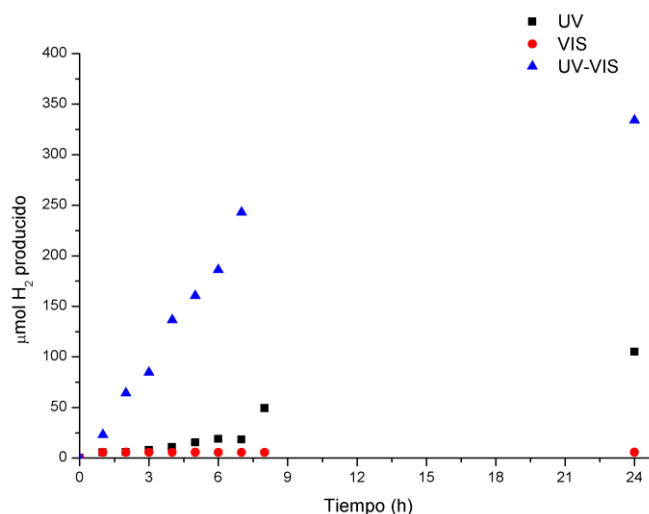


Figura 3.13 evaluación del catalizador 50MSA

3.3.2 Evaluación de los catalizadores con irradiación UV-Vis

Con los resultados previos se seleccionó irradiar los sistemas con luz UV-VIS, las condiciones de tiempo y concentración permanecen constantes (descritas en el capítulo 2.3.2).

La Figura 3.14 presenta los productos obtenidos en la fase gaseosa durante la reacción, en la cual se encuentra presente el hidrógeno, el dióxido de carbono y el metano. El catalizador con mayor producción de hidrógeno y de dióxido de carbono es el 50MQs (13.92 µmol/g*h y 11.23 µmol/g*h respectivamente). Los catalizadores MQi presentaron una menor conversión a hidrógeno mientras que los MM presentaron una menor conversión a metano. En los tres tipos de catalizador los que presentaron mejores rendimientos fueron los sintetizados con la relación TiO₂/MOF199 1:1 (50MM, 50MSP y 50MSA).

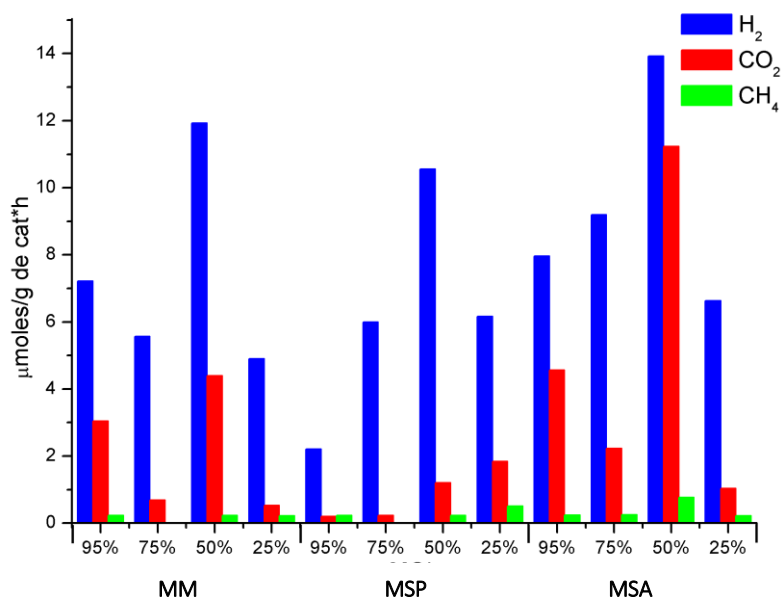


Figura 3.14 Grafica del rendimiento de los gases obtenidos en la evaluación de los catalizadores.

3.3.3 Comparación de los compositos al 50% y de los materiales de referencia.

La Figura 3.15 muestra el rendimiento los catalizadores con mayor producción de hidrógeno, así como de los blancos utilizados durante la síntesis (TiO₂, MOF199 y glicerol). Los materiales al 50% diferencian en el método por el que fueron sintetizados, por lo que la dispersión y la interacción TiO₂ en el MOF199 son diferentes. En los materiales MM la mezcla es física por lo que las interacciones en el material se limitan a la superficie, los materiales MSP están mezclados de manera química es decir el MOF199 se incorporó durante la síntesis del TiO₂ lo que garantiza una dispersión homogénea en el catalizador, para los materiales MSA la mezcla también es química, el TiO₂ se incorporó durante la síntesis del MOF199, y por lo tanto el catalizador presenta homogeneidad. Para los materiales de referencia la producción de hidrógeno

producido por el glicerol y el MOF199 es mínima comparada con el TiO₂. En el caso del MOF199 no se produce metano como subproducto de la reacción.

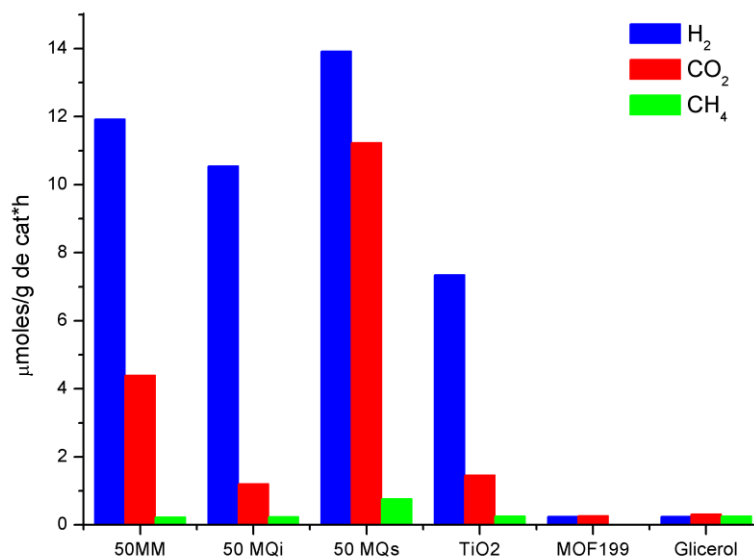


Figura 3.15 Grafica comparativa del rendimiento de los gases obtenidos en la evaluación de los catalizadores.

3.3.4 Caracterización de los catalizadores gastados.

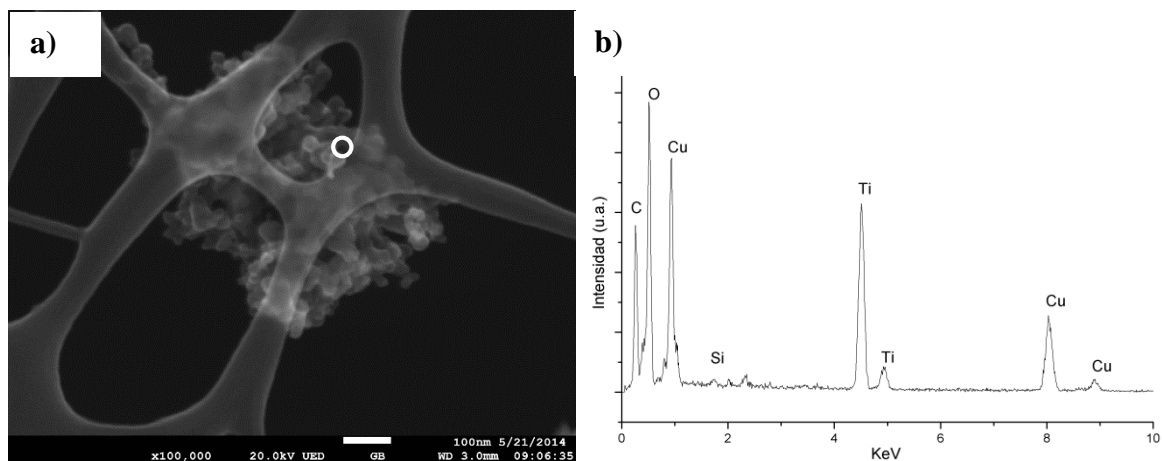


Figura 3.16 a) Micrografía y b) análisis EDS del 50MSA antes de la evaluación.

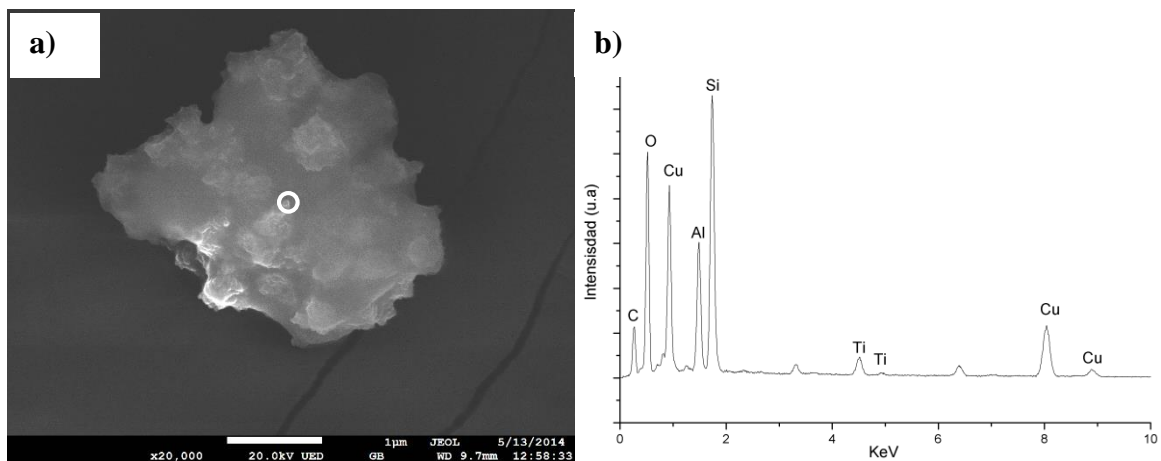


Figura 3.17 a) Micrografía y b) análisis EDS del 50MSA después de la evaluación.

En la Figura 3.16 a) se observan pequeñas partículas uniformes del catalizador 50MSA del tamaño aproximado de 10nm antes de ser evaluado; después de la evaluación (Figura 3.17 a)) se observan partículas de aproximadamente $4\mu\text{m}$, esto se debe a que durante la evaluación el material se aglomero creciendo su tamaño de partícula. En los análisis de fluorescencia de rayos x por energía dispersiva (EDS) se observa que el catalizador antes de ser evaluado tiene una composición de C, O, Cu, Ti, y una mínima cantidad de Si (Figura 3.16 b)), después de llevarse a evaluación, presenta una fuerte presencia de Si y Al (Figura 3.17 b)), el sílice se pudo depositar durante la agitación del reactor, ya que la agitación se hizo con una barra magnética la cual estaba en constante fricción sobre el reactor de vidrio, y el aluminio pudo haberse depositado durante el manejo del catalizador ya que este se transportaba y pesaba sobre papel aluminio.

El área específica del MOF199s es de $310\text{ m}^2/\text{g}$ y el del catalizador 50MQs es de $64\text{ m}^2/\text{g}$, esto debe a la incorporación de TiO_2 a los poros del MOF199. En la Figura 3.18 a) y 3.19 a) se muestran las isotermas de adsorción del catalizador 50MSA antes y después de la evaluación respectivamente, el catalizador muestra inicialmente una histéresis correspondiente a la presencia de mesoporos y macroporos, la cual se reduce después de la evaluación quedando solamente la presencia de macroporos. Al

reaccionar el catalizador este abre sus poros lo cual se puede comprobar ya que su distribución del tamaño de poro se homogeniza, en la Figura 3.18 b) se observa una distribución de tamaño de poro aproximado de 2nm-4nm y 40nm-50nm (mesoporos y macroporos) y en la Figura 3.19 b) solo se observan poros de aproximadamente 50nm (macroporos), el área específica del catalizador 50MSA se reduce a 50 m²/g después de la reacción.

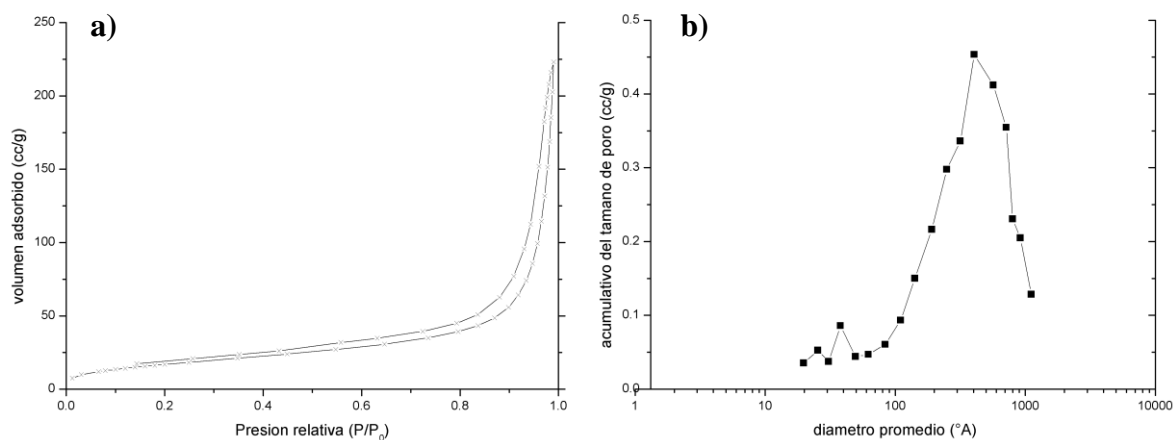


Figura 3.18 a) Isotherma de adsorción y b) distribución del tamaño de poro del 50MSA antes de la evaluación.

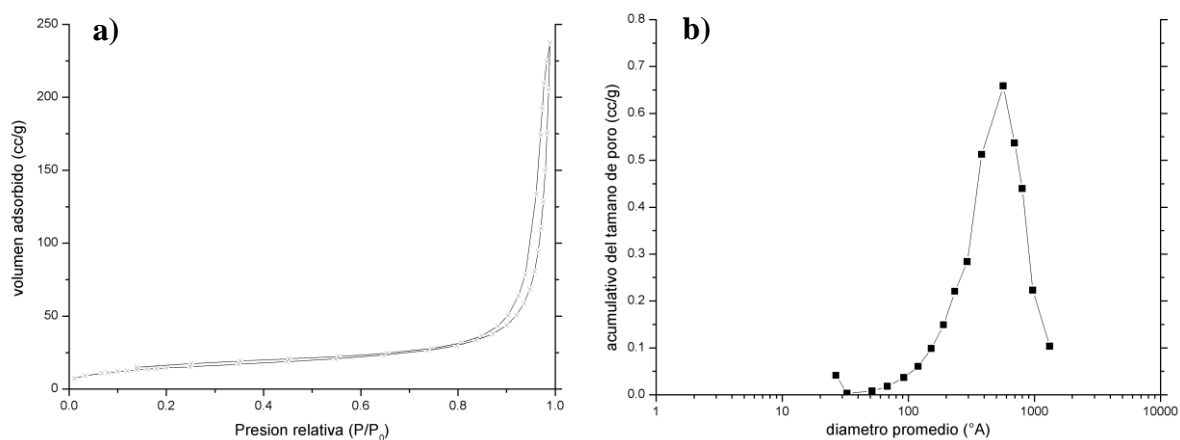


Figura 3.19 a) Isotherma de adsorción y b) distribución del tamaño de poro del 50MSA después de la evaluación.

3.3.5 Efecto de la masa de catalizador

Se realizaron pruebas variando la masa de catalizador, para estudiar su efecto en la conversión a hidrógeno (Figura 3.20), utilizando una masa menor de catalizador se obtuvo un mejor rendimiento y de manera contraria utilizando una mayor cantidad de catalizado se obtiene un menor rendimiento, comparándolos con los experimentos realizados a 1g/l, esto se debe a que al mezclar una mayor cantidad de catalizador en la misma cantidad de solución se crea un suspensión de color intenso que impide el paso de la luz, por lo que las reacciones se limitan a la superficie del reactor, en el caso de utilizar una menor cantidad de catalizador la solución reaccionante queda translúcida lo que permite un mayor paso de luz en el reactor y por lo tanto una mayor eficiencia de reacción.

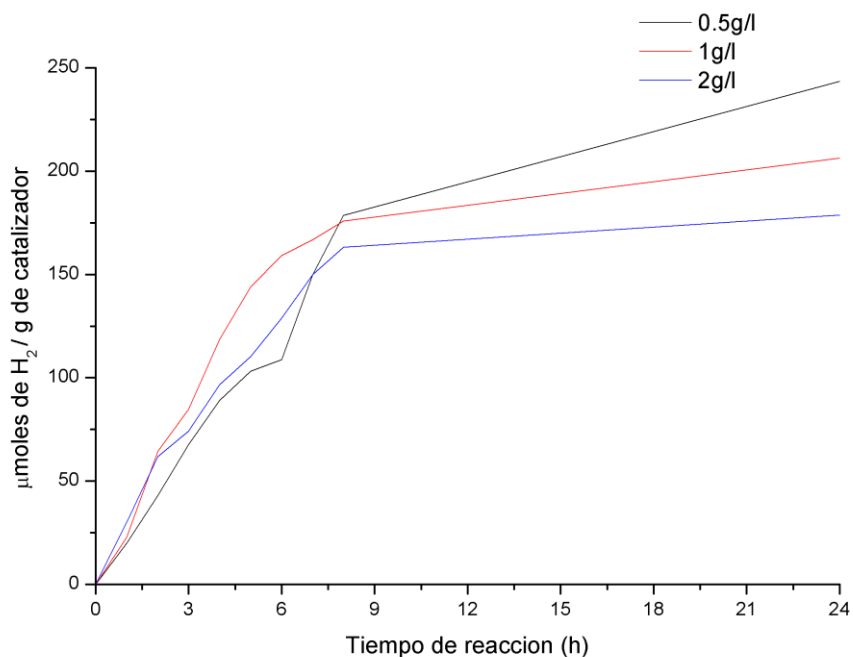


Figura 3.20 Grafica del rendimiento de H₂ evaluando el catalizador 50MSA a diferentes concentraciones.

3.3.6 Evaluación en ciclos del catalizador 50MSA

El catalizador 50MSA se evaluó en 4 ciclos bajo las condiciones descritas en el capítulo 2.3.2. En la Figura 3.21 se observa el rendimiento de hidrógeno pertinente a cada ciclo, en el ciclo 2 (rojo) se observa que se obtuvo un mayor rendimiento que en el ciclo 1 (negro), esto se debe a que el catalizador aún mantenía material amorfo por parte de los precursores del MOF199, con el primer ciclo el MOF se estructuró de manera homogénea y aumentó las interacciones entre el TiO_2 y el MOF199, con lo que en el segundo ciclo aumentó su reactividad. En el tercer y cuarto ciclo su actividad decrece, esto se debe a que el MOF del catalizador contiene una parte orgánica que se va degradando mediante la absorción de luz UV, lo que permite que la estructura del catalizador se colapse lentamente, además de que durante la reacción se produce carbón el cual se va depositando sobre el catalizador provocando su envenenamiento.

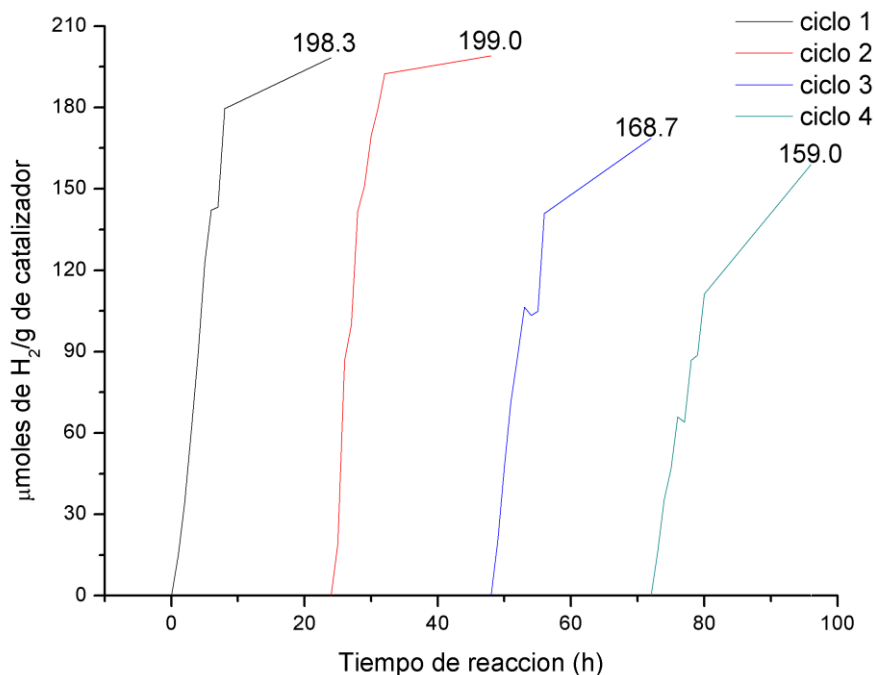


Figura 3.21 Gráfica del rendimiento de H_2 evaluando el catalizador 50MSA en 4 ciclos de reacción.

CONCLUSIONES

Se propuso y estableció una ruta de síntesis del MOF199; las características estructurales, morfológicas y ópticas del MOF199 sintetizado fueron comparadas con las del MOF199 comercial (C300, elaborado por BASF), corroborando así el método propuesto.

Se sintetizaron compositos MOF-199/TiO₂ mediante 3 rutas de síntesis: MM, MQi y MQs y se caracterizaron por reflectancia difusa (RD) y espectroscopia IR (IR); además los materiales que presentaron mejor rendimiento (50MM, 50MQi y 50MQs) fueron caracterizados por microscopia electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX). De la caracterización se establece que:

- Los análisis de RD mostraron que los tres materiales absorben luz tanto en la región visible como en la región UV, sin embargo el composito MQi no presenta la banda de absorción característica del óxido de cobre en la región visible.
- Los espectros IR presentaron las bandas de vibración relacionadas a los grupos funcionales que conforman a los catalizadores, en el caso del catalizador MQi además de estas bandas se encontró una banda correspondiente al acetato de amonio.
- Por DRX fue evidente que la incorporación química o física del MOF en el TiO₂ no cambia su estructura.
- Las micrografías de MEB revelaron la homogénea dispersión del TiO₂ sobre las partículas de MOF199.

Del conjunto de resultados obtenidos de la evaluación se encontró que los tres tipos de compositos producen hidrógeno, dióxido de carbono y metano; las cantidades dependieron del tipo de síntesis y del tipo de irradiación.

El composito 50MQs fue el que produjo la mayor cantidad de hidrógeno y dióxido de carbono, por lo que fue caracterizado antes y después de la evaluación por MEB, EDX, área BET, donde:

- Las micrografías MEB mostraron un aumento en el tamaño de las partículas además el análisis EDX reveló la presencia de aluminio y sílice en la matriz del catalizador.
- Las isotermas de adsorción expusieron que después de la evaluación hubo una homogeneidad en la distribución del tamaño de poro.

El composito 50MQs fue evaluado a diferentes concentraciones, se encontró una mayor rendimiento de hidrógeno con una concentración de 0.5 g/l. También fue evaluado en cuatro ciclos, de los cuales se mostró un decaimiento en la producción de hidrógeno tras cada ciclo debido a la descomposición de la parte orgánica del catalizador tras cada exposición a la lámpara.

Referencias

- Alaerts, L. (2006). Probing the Lewis Acidity and Catalytic Activity of the Metal–Organic Chemistry - A European Journal, 7353-7363.
- Al-Shammari, A. A. (2014). Catalytic cracking of heavy naphtha-range hydrocarbons over different. Fuel Processing Technology, 12-22.
- Amy Linsebigler, G. L. (1995). Photocatalysis on TiO₂ Surfaces. Chemical review, 95, 735-758.
- Anunziata. (2007). In-containing BEA zeolite for selective catalytic reduction of NO_x. Part I: Synthesis, characterization and catalytic activity. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 194-201.
- Augugliaro, V. (2010). Partial photocatalytic oxidation of glycerol in TiO₂water suspensions. Catalysis Today, 151 21-28.
- Barnes, M. (2010). <http://vcresearch.berkeley.edu/news/capturing-carbon>. Obtenido de <http://vcresearch.berkeley.edu/news/capturing-carbon>: <http://vcresearch.berkeley.edu/news/capturing-carbon>
- C. Prestipino, L. R. (2006). Local Structure of Framework Cu(II) in HKUST-1: Spectroscopic Characterization upon Activation. Chemistry of Materials, 1337-1346.
- Christoph Janiak, S. H. (2013). <http://archiv.aktuellewochenschau.de/2010/w48/w48.html>. Von <http://archiv.aktuellewochenschau.de/2010/w48/w48.html>. abgerufen
- Davis, M. E. (1988). VPI-5: The first molecular sieve with pores larger than 10 Ångstroms. Zeolites, 362-366.
- Devens Gust, T. A. (2009). Solar Fuels via Artificial Photosynthesis. ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH, 1890-1898 Vol. 42, No. 12.

- Dimitris I., V. M. (2008). Hydrogen Production by Photo-Induced Reforming of Biomass. *Catalysis Letters*, 122 26-32.
- Dubinin. (1960). THE POTENTIAL THEORY OF ADSORPTION OF GASES AND VAPORS. Institute of Physical Chemistry (págs. 235-241). Moscow: Academy of Science.
- Elisa Borfecchia, S. M. (2012). Insights into Adsorption of NH₃ on HKUST 1:A Multitechnique Approach . *The Journal of Physical Chemistry*, 19839-19851.
- Flávia Santos, L. C. (2013). Induction of cancer cell death by apoptosis and slow release of 5-fluoracil from metal-organic frameworks Cu-BTC. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 707-713.
- Gamze Bozkurt, A. B. (2014). Synthesis and characterization of CuO at nanoscale. *Applied Surface Science*, 244-250.
- Gombac, L. S. (2010). CuOx-TiO₂ Photocatalysts for H₂ Production from Ethanol and Glycerol Solutions. *Journal-of-Physical-Chemistry-A*, 114 3916–3925.
- Havva Balat, E. K. (2010). Hydrogen from biomassePresent scenario and future prospects. *international journal of hydrogen energy*, 35 7416-7426.
- Hiroyasu Furukawa, K. E. (2013). The chemistry and applications of Metal-Organic Frameworks. *Science*, 341,1230444-1;1230444-12.
- Jihong Yu, R. X. (2008). Chiral zeolitic materials: structural insights and synthetic challenges. *Journal of Materials Chemistry*, 18, 4021-4030.
- Jorge Gascon, A. C. (2014). Metal Organic Framework Catalysis: Quo vadis? *ACS Catalysis*, 361-378.
- Jorge Gascon, S. A. (2008). Manufacture of dense coatings of Cu₃BTC on a-alumina. *Microporous and Mesoporous Materials* , 113 132–138.

- Juan Rodríguez, R. J. (2005). El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. En M. B. Julian Blanco, *Tecnologías Solares para la desinfección y descontaminación del agua*.
- Jun Chen, J. Y. (2013). Interaction of straight chain alcohol vapors with self-assembled MOF film by surface plasmon resonance sensing and imaging. *Chinese Chemical Letters*, 651-653.
- Kannekanti, G. S. (2010). Highly Stabilized and Finely Dispersed Cu₂O/TiO₂: A Promising Visible Sensitive. *Journal of Physical Chemistry C*, 114 22181–22189.
- Kauhito Hashimoto, H. I. (2005). TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview. *Japanese Journal of Applied Physics*, vol 44 n 12 8269-8285.
- Kresge, C. T. (2004). the Discovery of ExxonMobil's M41S. *Studies in surface Science and Catalysis*, 53-72.
- Layla Al-Mazroai, M. B. (2007). The photocatalytic reforming of methanol. *Catalysis Today* , 122 46–50.
- Li, M. Z. (2008). Catalytically selective oxidation of glycerol. *Chemical Society Reviews*, 37 527–549.
- Lien T., N. T. (2012). Metal–organic framework MOF-199 as an efficient heterogeneous catalyst for the Aza Michael reaction. *Applied Catalysis*, 425-426.
- Makioka, V. y. (10 de enero de 2007). Obtenido de http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/87/Trimesic_acid.svg & http://www.nanoniele.jp/cgi-bin/nanoniele.cgi?inputsite=nanoniele_related_google&keyword=H3btb

- Mokhbi Yasmina, K. M. (2014). Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO₂. *Energy Procedia*, 50 559 – 566 .
- Montini, G. S. (2011). Nanostructured Cu/TiO₂ photocatalysts for H₂ production from ethanol and glycerol. *ChemCatChem*, 3 574-577.
- NEUROtiker. (2007, Mayo 07). Glicerol Picture. Retrieved from http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Glycerin_Skelett2.svg#mediaviewer/File:Glycerin%20Skelett2.svg
- Nianjun Luo, Z. J. (2009). Photo-catalytic conversion of oxygenated hydrocarbons. *international journal of hydrogen energy*, 34 125–129.
- Ning Fu, G. L. (2009). Hydrogen Evolution Over Heteropoly Blue-Sensitized. *Catalysis Letters*, 127 319-322.
- Oliver, M. (2011). Estudio Electroquímico de electrodos de Carbón Vítreo. Mexico.
- Pradip Chowdhury, C. B. (2009). Comparison of adsorption isotherms on Cu-BTC metal organic frameworks synthesized from different routes. *Microporous and Mesoporous Materials* , 117 406–413.
- R. Pech, J. P. (1988). catena Triqua (1,3,5- benzentricarboxylato(2-))copper(II). *Cryst. Struct. Commun*, 992.
- Raj, J. A. (2009). P25 titania on the phase. *Indian Journal on Chemistry*, 1378-1382.
- Salman Shahid, K. N. (2014). Performance and plasticization behavior of polymer–MOF membranes for gas separation at elevated pressures. *Journal of Membrane Science*, 166–177.
- Schay, Z. (1993). Decomposition of NO over Cu-ZSM-5 Zeolites: A Transient Kinetic Study. *Catalyst Today*, 175-180.

- Shekhah, O. (2011). Obtenido de <http://pubs.rsc.org/services/images/RSCpubs.ePlatform.Service.FreeContent.ImageService.svc/ImageService/Articleimage/2011/CS/c0cs00147c/c0cs00147c-f35.gif>
- Spanakis, M. (2014). Controlled release of 5-fluorouracil from microporous zeolites. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 197-205.
- Stephen Chui, S. L. (1999). A Chemically Functionalizable nanoporous material MOF199. *Science*, 283 1148-1150.
- T. Sakata, T. K. (1983). Photosynthesis with semiconductor powders. En M. Gratzel, *Energy Resources Through Photochemistry and Catalysis* (págs. 331-358). USA: Academic Press.
- Tatsukawa, Y. (02 de Diciembre de 2003). Obtenido de <http://web.archive.org/web/20050608091634/http://www.nanonet.go.jp/english/mailmag/2005/044a.html>
- Thomas Classen, M. Y. (2007). Hydrogen and Coordination Bonding Supramolecular Structures of Trimesic Acid on Cu. *The Journal of Physical Chemistry A*, 12589-12603.
- Thuy Thi, C. L. (2013). Synthesis of MOF-199 and application to CO₂ adsorption. *ADVANCES IN NATURAL SCIENCES: NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY*, 4 03016.
- V. Oliveiraa, C. M. (2014). Studies of the reaction products resulted from glycerol electrooxidation on Ni-based materials in alkaline medium. *Electrochimica Acta* , 117 255– 262.
- Vasileia M., D. I. (2009). Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol. *Catalysis Today*, 144 75–80.

- Winkler, J. (2003). Titandioxid. In J. Winkler, Titandioxid (pp. 14-16). Deutschland: VINCENTZ.
- Wyandotte. (2009). webbook.nist.gov. Obtenido de <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=B6003067&Mask=80>
- Xu, W. a. (2007). Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials - Synthesis and Structure-. Wiley.
- Yaghi, O. (2003). Reticular synthesis and the design of new materials. nature, 705-714.
- Yang, Y. L. (2008). Hydrogen Storage in Metal-Organic and Covalent-Organic Frameworks by Spillover. AIChE Journal, 54 1.
- Yingwei Li, R. T. (2007). Hydrogen Storage in Metal-Organic and Covalent-Organic Frameworks by Spillover. MATERIALS, INTERFACES, AND ELECTROCHEMICAL PHENOMENA, 269-280.
- Zhu, S. Q. (2009). Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal-organic frameworks with multifunctional properties. Coordination Chemistry Reviews, 2891-2911.

