



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

“CAPTURA DE DIÓXIDO DE CARBONO EN PRESENCIA DE
AGUA EN INOF-1”

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

I.Q. RICARDO ATAHUALPA PERALTA AVILA

TUTOR PRINCIPAL

DR. ILICH ARGEL IBARRA ALVARADO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR

DR. ENRIQUE JAIME LIMA MUÑOZ
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

DR. EDUARDO GONZALES ZAMORA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA, UAM-IZTAPALAPA

CIUDAD DE MÉXICO, JUNIO, 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Jesús Gracia Mora
Secretario: Dr. Diego Solís Ibarra
1er. Vocal: Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado
2do. Vocal: Dra. Julia Aguilar Pliego
3er. Vocal: Dr. Vojtech Jancik

Lugar donde se realizó la tesis:

Laboratorios L-E-101 y L-E-102, Edificio E
Instituto de Investigaciones de Materiales, UNAM.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado

FIRMA

Agradecimientos

*A mis padres por siempre estar ahí
y por apoyarme en este camino llamado vida.*

*Al Dr. Angel, por creer en mí y ser un gran guía.
"Educar a una persona no es hacerle aprender algo que no sabía sino
hacer de él alguien que no existía." ¡Muchas gracias por todo!*

*A Cynthia, sin ti, no lo hubiera podido lograr, gracias
por bajarme los pies al suelo cuando más lo necesito.*

A la Dra. Brenda, por ser tan amable siempre y ayudarme

*Al Dr. Heriberto, por permitirme hacer los experimentos en su
laboratorio*

*A mis amigos y compañeros del Lab-E-101 y 102
por siempre saber la respuesta cuando más la necesitaba*

*A Mayra, Juan, Toño, Raziel Gerardo y Eli,
por siempre ser tan solidarios en todo y unas excelentes personas*

A Marina, por apoyarme y siempre alentarme a seguir mis sueños

A ti por siempre estar conmigo y nunca dejarme sólo

El presente trabajo se realizó en los laboratorios L-E-101 y L-E-102 del Instituto de investigaciones de la UNAM, bajo la asesoría del Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado.

Para la realización de este trabajo se contó con el apoyo del PAPIIT-UNAM (IN-100415) y CONACYT (212318). Además como becario de maestría se agradece el apoyo de CONACYT, CVU: 632383, número de becario: 336849.

Adicionalmente agradezco el apoyo técnico recibido por parte de la M. C. Adriana Tejeda en el empleo de las distintas técnicas de caracterización en este trabajo.

**“Piensa en grande y tus hechos crecerán,
piensa en pequeño y quedarás atrás,
piensa que puedes y podrás;
todo está en el estado mental.”**

Napoleón Hill

Contenido

Resumen	1
Capítulo I. Introducción	3
1.1 Efecto invernadero y calentamiento global	3
1.2 Dióxido de carbono.....	4
1.2.1 Dióxido de carbono en México.....	7
1.3 Tecnologías y procesos relevantes para la captura de CO ₂	8
1.3.1 Captura de CO ₂ en pre-combustión.....	9
1.3.2 Captura de CO ₂ en oxi-combustión	11
1.3.3 Captura de CO ₂ en post-combustión.....	11
1.4 Materiales híbridos metal-orgánicos-MOFs (<i>Metal Organic Frameworks; por sus siglas en inglés</i>).....	23
1.4.1 Diseño y síntesis de MOFs.....	24
1.4.2 Tipos de estructuras	25
1.4.3 Captura de CO ₂ en MOFs.....	27
1.4.4 Estabilidad química de las MOFs en agua	29
1.4.5 Captura de CO ₂ en MOFs en presencia de H ₂ O.....	33
1.5 Material InOF-1	36
1.6 Hipótesis.....	38
1.7 Objetivos.....	38
Capítulo II. Metodología	39
2.1 Síntesis de [In ₂ (OH) ₂ (BPTC)] (InOF-1).....	39
2.2 Difracción de rayos X de polvos.....	40
2.3 Análisis térmico	40
2.4 Área superficial.....	40
2.5 Pruebas de captura de CO ₂	40
Capítulo III. Resultados y discusión.....	42
3.1 Caracterización del InOF-1	42
3.1.1 Difracción de rayos X de polvos	42
3.1.2 Adsorción de N ₂	43
3.1.3 Análisis térmico	44
3.2 Captura de CO ₂	45
Capítulo IV. Conclusiones.....	59
Capítulo V. Bibliografía	60
Anexo I.....	67
<i>Fundamentos de las técnicas utilizadas</i>	67
Definiciones genéricas.....	68
Método de síntesis.....	69

Difracción de rayos X.....	70
Diffractómetro.....	73
Análisis termogravimétrico.....	74
Adsorción para determinar el área superficial.....	75
Método de adsorción de nitrógeno	77
Anexo II.....	80
<i>Carbon Dioxide in the presence of Water Vapour in InOF-1</i>	<i>80</i>

Índice de figuras

Figura 1. Emisiones de los gases de efecto invernadero a nivel mundial en 2004 ⁸	5
Figura 2. Tendencia de la generación de energía por medio de la quema de combustibles fósiles de 2007 a 2035 ¹⁰	6
Figura 3. Comparación de las emisiones de CO ₂ a nivel mundial ¹³	7
Figura 4. Países con mayor contribución de emisiones de CO ₂ por quema de combustibles fósiles en el 2013 ¹⁴	8
Figura 5. Esquemas básicos para el proceso de pre-combustión ¹⁶	10
Figura 6. Esquema y diseño del proceso de oxi-combustión ¹⁷	11
Figura 7. Diagrama del proceso de absorción química ¹⁷	14
Figura 8. Capacidades caloríficas para soluciones etanolamina MEA a 20 % y 40 % en masa ²² y para un material poroso MOF-177 ²³	16
Figura 9. Esquema de funcionamiento de un sistema de captura de CO ₂ en post combustión por calcinación/carbonatación ¹⁷	17
Figura 10. Estructura de una zeolita (izquierda) ²⁸ , un carbón activado (centro) ²⁹ y un material híbrido metal-orgánico-MOF (derecha) ³⁰	18
Figura 11. Ejemplos de SBUs para MOFs con ligantes de tipo caboxilatos. Oxígeno (Rojo), Nitrógeno (verde), Carbono (negro) ³⁰	25
Figura 12. Estructuras tridimensionales de algunos MOFs representativos (MOF-5 ⁷⁰ , MOF-177 ⁶⁴ , MIL-101 ⁷¹ , MIL-53 ⁷² , HKUST-1 ⁷³ , MOF-1001 ⁷⁴ , MOF-1002 ⁷⁴ , ZIF-100 ⁷⁵ , ZIF-21 ⁷⁶ , NOTT-116 ⁷⁷ , PCN-66 ⁷⁸ , MOP-1 ⁷⁹ , DO-MOF ⁸⁰ , UMCM-2 ⁸¹ , Be(OH) ₁₂ (BTB) ⁸²	27
Figura 13. Estructura cristalina del MOF-5 cuya composición es Zn ₄ O(BDC) ₃ . Los tetraedros de color azul representan los nodos metálicos de Zn ₄ O mientras que las uniones de color grisáceo son los puentes orgánicos de BDC: 1,4-benzenodicarboxilato ⁸⁶	28
Figura 14. Diagrama que destaca la importancia de los factores cinéticos para la determinación de la estabilidad de los MOFs en agua. Las estructuras 1 (verde) y 2 (rojo) tienen la misma estabilidad termodinámica (ΔG hidrólisis), sin embargo la estructura 1 es más estable en condiciones húmedas debido a los factores de la energía de activación (Ea) necesarios para llegar a un estado de transición.....	32

Figura 15. Ligante orgánico (BPTC) ⁴⁻ del material InOF-1	36
Figura 16. Vista de la estructura cristalina del InOF-1 a lo largo del eje c (indio: verde; oxígeno: rojo; carbono: gris; hidrógeno omitido para mayor claridad) ¹²⁶	37
Figura 17. Difractograma de rayos X correspondiente a la muestra InOF-1 sintetizada y calculada por el grupo de Hong y colaboradores ¹²⁶	43
Figura 18. Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ de la muestra de InOF-1 sintetizada.....	44
Figura 19. Termograma de InOF-1 con intercambio de acetona.....	45
Figura 20. Pruebas de captura de CO ₂ en condiciones anhidras en el material InOF-1 a diferentes temperaturas 30 °C, 40 °C y 50 °C.....	46
Figura 21. Difractogramas de rayos X de InOF-1 después de realizarse las pruebas de captura de CO ₂ en condiciones anhidras.....	47
Figura 22. Pruebas de captura de CO ₂ con 40 % de Humedad Relativa a 30 °C en InOF-1.....	49
Figura 23. Pruebas de captura de CO ₂ con 40 % de Humedad Relativa a 40 °C en InOF-1.....	50
Figura 24. Pruebas de captura de CO ₂ con 40 % de Humedad Relativa a 50 °C en InOF-1.....	50
Figura 25. Difractogramas de rayos X de InOF-1 después de realizarse las pruebas de captura de CO ₂ en presencia de agua.	51
Figura 26. Pruebas de captura de CO ₂ con 20 % de Humedad Relativa a 30 °C en InOF-1.....	52
Figura 27. Pruebas de captura de CO ₂ durante 10 ciclos con 20 % de Humedad Relativa a 30 °C en InOF-1.....	54
Figura 28. Difractograma de rayos X de InOF-1 después de realizarse 10 ciclos de captura de CO ₂ en presencia de agua.	55
Figura 29. Pruebas de captura de CO ₂ con 20 % de Humedad Relativa a 40 °C en InOF-1.....	56
Figura 30. Pruebas de captura de CO ₂ con 20 % de Humedad Relativa a 50 °C en InOF-1.....	56
Figura 31. Pruebas de captura de CO ₂ con 10 % de Humedad Relativa a 30 °C en InOF-1.....	57
Figura 32. Comparación de captura en el material InOF-1 en condiciones anhidras y de humedad relativa (20%) a diferentes temperaturas.....	58
Figura 33. Diferencia entre el proceso de adsorción y el proceso de absorción. El pastel simboliza la molécula del gas o líquido. La persona representa el material sólido.....	68
Figura 34. Representación esquemática de un proceso de adsorción sólido-gas.....	69
Figura 35. A la izquierda, una fotografía del sistema y los reactores utilizados para llevar a cabo las síntesis solvotermales. A la derecha un esquema de una posible rampa de temperaturas para la síntesis solvotermal ¹⁴²	70
Figura 36. Esquema representativo de la reflexión de Bragg para un conjunto de planos cristalinos con distancia d_{hkl} ¹⁴⁵	71
Figura 37. Esquema de un difractómetro de rayos X ¹⁴⁵	73
Figura 38. Esquema de un termograma que representa una reacción de descomposición en un solo paso ¹⁴⁷	75
Figura 39. Tipos de isothermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC.	78

Índice de tablas

Tabla 1. . Composición típica de un gas de post-combustión de una central electica de carbono. ¹⁶	12
Tabla 2. Solventes más frecuentes en la absorción química. ¹⁷	13
Tabla 3. Comparación entre las distintas tecnologías de captura de CO2.....	21

Resumen

Es debido a los problemas ocasionados por el CO₂, que su captura ha sido ampliamente investigada y se han desarrollado nuevas tecnologías, entre las que cabe destacar la captura de CO₂ mediante sólidos porosos.

Esta tecnología consiste en el desarrollo de sólidos inorgánicos u orgánicos con un entramado interno de canales con dimensiones (microporos (< 2 nm), mesoporos (2-50 nm) y macroporos (> 50 nm)), de tal manera que la presencia de interacciones específicas entre la molécula a adsorber y la superficie del sólido (principalmente interacciones tipo van der Waals) favorezca la concentración de la molécula a separar en la superficie del sólido, fenómeno que se conoce como adsorción. Entre los diferentes materiales adsorbentes aquellos que mejor se ajustan a los requerimientos anteriormente citados son las zeolitas, los carbones activados y, los recientemente desarrollados materiales híbridos metal-orgánicos MOFs (Metal Organic Frameworks; por sus siglas en inglés).

En este trabajo se utilizó un material híbrido metal-orgánico, InOF-1, el cual tiene un arreglo cristalino [In₂(μ₂-OH)] en bloques, construido con un ligando flexible de (BPTC)⁴⁻ y tiene un grupo funcional hidroxilo (μ₂-OH), este material se utilizó para realizar un estudio comparativo de la captura de CO₂ en presencia de agua y en condiciones anhidras.

La captura de CO₂ en condiciones anhidras se realizó a diferentes temperaturas (30 °C, 40 °C y 50 °C) bajo un flujo de CO₂ con 60 mL/min constante durante todo el estudio. A 30 °C, 40 °C y 50 °C se obtuvo una captura en % en peso de 5.24 %, 3.77 % y 2.88 % respectivamente, obteniendo a 30 °C el mejor resultado.

Las pruebas de captura de CO₂ en presencia de agua se realizaron a diferentes temperaturas (30 °C, 40 °C y 50 °C) y diferentes humedades relativas (40 %, 20 % y 10 %).

Siendo a 30 °C y 20 % de humedad relativa la mejor de todas (aproximadamente 11 % en peso), existe una mejora en comparación con las pruebas realizadas en condiciones anhidras.

Capítulo I. Introducción

1.1 Efecto invernadero y calentamiento global

El calentamiento de la atmósfera terrestre es un fenómeno natural resultante de la interacción de los procesos naturales de intercambio de radiación electromagnética entre el sol (fuente generadora) y la radiación térmica del planeta Tierra (cuerpo receptor, evaporador y reflector de la energía recibida por la fuente generadora)¹.

La Tierra, absorbe la radiación del sol, sobre todo en la superficie. Esta energía es redistribuida posteriormente por las circulaciones atmosférica y oceánica, y es irradiada nuevamente al espacio en longitudes de onda más largas (infrarrojas).

En la Tierra la energía de la radiación solar que ingresa, se equilibra aproximadamente con la radiación terrestre saliente. Cualquier factor que altere la radiación recibida del sol o perdida en el espacio, o que altere la redistribución de energía dentro de la atmósfera y entre atmósfera, tierra y océano, puede afectar el clima. Un cambio en la energía radiante neta disponible en la atmósfera se denomina forzamiento radiativo. Los forzamientos radiativos positivos tienden a calentar la superficie de la Tierra y la atmósfera inferior. Los forzamientos radiativos negativos tienden a enfriarla².

Los aumentos en las concentraciones de gases de efecto invernadero (GEI o GHG por sus siglas en inglés) reducen la eficiencia con la cual la superficie de la Tierra irradia energía al espacio³. La atmósfera absorbe más radiación terrestre que se desprende de la superficie y vuelve a emitirla en altitudes superiores y temperaturas más bajas. Así se produce un forzamiento radiativo positivo que tiende a calentar la atmósfera inferior y la superficie². Como se desprende menos calor hacia el espacio, se refuerza el efecto invernadero, es decir que se intensifica un efecto que ha ocurrido en la atmósfera de la Tierra durante miles de millones de años, debido a la presencia de GEI que se producen naturalmente: vapor de agua, dióxido de carbono, ozono, metano y óxido nitroso. La cantidad de forzamiento radiativo depende de la magnitud del aumento en la concentración de cada

GEI, de las propiedades radiativas de los gases en cuestión y de las concentraciones de otros GEI ya presentes en la atmósfera. Además, muchos GEI permanecen en la atmósfera durante siglos después de haber sido emitidos, introduciendo así un compromiso a largo plazo de forzamiento radiativo positivo⁴.

La revolución industrial marcó el inicio de la intensificación en la emisión de GEI's de origen antropogénicos hacia la atmósfera, este suceso dio marcha al rompimiento progresivo del invernadero natural de la tierra, provocando la acentuación del calentamiento térmico de la baja atmósfera terrestre. Al fenómeno se le dio el nombre de Calentamiento Global (Global Warming); más tarde, debido a la similitud de los procesos que se producen en la atmósfera del planeta con los invernaderos construidos por el hombre para el cultivo de plantas y alimentos fue nombrado como Efecto Invernadero (Greenhouse Effect), y es entendido como el proceso de absorción (almacenamiento) de la radiación infrarroja por los distintos gases presentes en la atmósfera⁵.

El calentamiento global se presenta debido a muchos factores que confluyen mutuamente, pero, actualmente la principal causa considerada es la creciente emisión de gases de efecto invernadero y aunque existen más de treinta destacan: el metano (CH_4), el óxido nitroso (N_2O), el dióxido de carbono (CO_2), los clorofluorocarbonos (CFC, que si bien ya no son emitidos a la atmósfera actualmente, debido a su uso en el pasado y a su tiempo de permanencia en el aire, siguen presentes en la misma), los hidrofluorocarbonos (HFC), el hexafluoruro de azufre (SF_6) y los perfluorocarbonatos (PFC)⁶.

1.2 Dióxido de carbono

El dióxido de carbono constituye apenas el 0.039% (390 partes por millón) de la atmósfera terrestre, sin embargo, juega un papel crítico en el control del clima, puesto que tanto el CO_2 como el vapor de agua pueden absorber mucha de la radiación de la superficie terrestre, afectando el balance térmico global de la tierra.

La concentración de CO₂ ha tenido un crecimiento muy rápido en la atmósfera desde principios del siglo pasado por el uso intensivo de los combustibles fósiles⁷. La Figura 1 muestra como la quema de fósiles representa aproximadamente el 77 % de las emisiones de los gases de efecto invernadero⁸. Como el CO₂ es termodinámicamente estable, este no es transformado por procesos fotoquímicos o químicos en la atmósfera pero puede ser removido por su fijación natural en los lechos de los océanos (4×10^{15} g/año) o por la fotosíntesis en las plantas (10^{15} g/año)⁴.

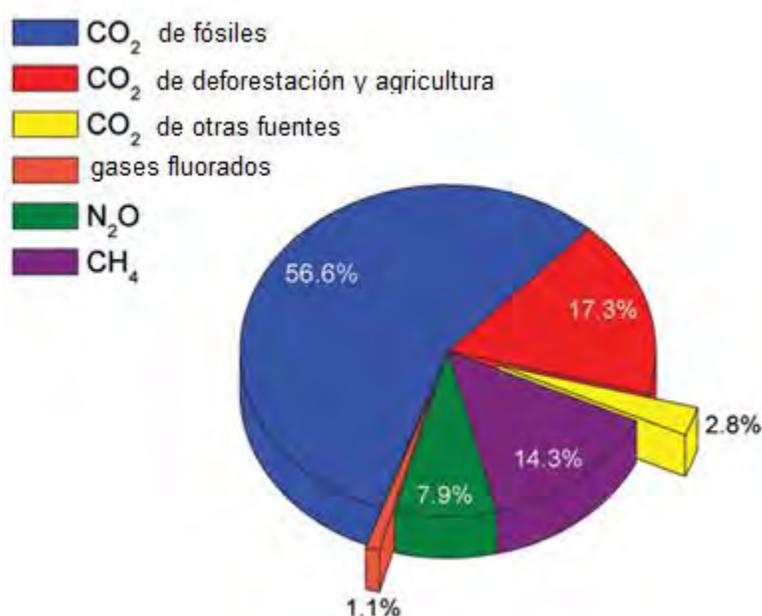


Figura 1. Emisiones de los gases de efecto invernadero a nivel mundial en 2004⁸.

Las emisiones de CO₂ se han incrementado un 80 % en el periodo de 1970 – 2004 (21 a 38 Gt/año) y esas emisiones están proyectadas a aumentar en el futuro, esto debido a la gran demanda energética asociada con el crecimiento de la población, economía y el crecimiento industrial. Mientras que los países desarrollados han dominado históricamente las emisiones, el rápido crecimiento de la demanda energética de las economías en desarrollo, liderados por China que recientemente supero en emisiones a EUA, pueden pronto igualar sus emisiones con los países industrializados^{8,9}.

En EEUA se pronostican incrementos de demanda energética en los años venideros, es por esto que se incrementará el uso de combustibles fósiles en un 3.5 % por año, de 2.3 trillones de kW·h en el 2007 a 7.8 trillones de KW·h en el 2035^{10,11}. Una tendencia similar es esperada a nivel mundial, donde la generación de electricidad por medio de la quema de combustibles fósiles incrementará de 11.8 trillones de kW·h en 2007 a 21.9 trillones de kW·h en 2035, en la Figura 2 se puede observar ese incremento¹⁰.

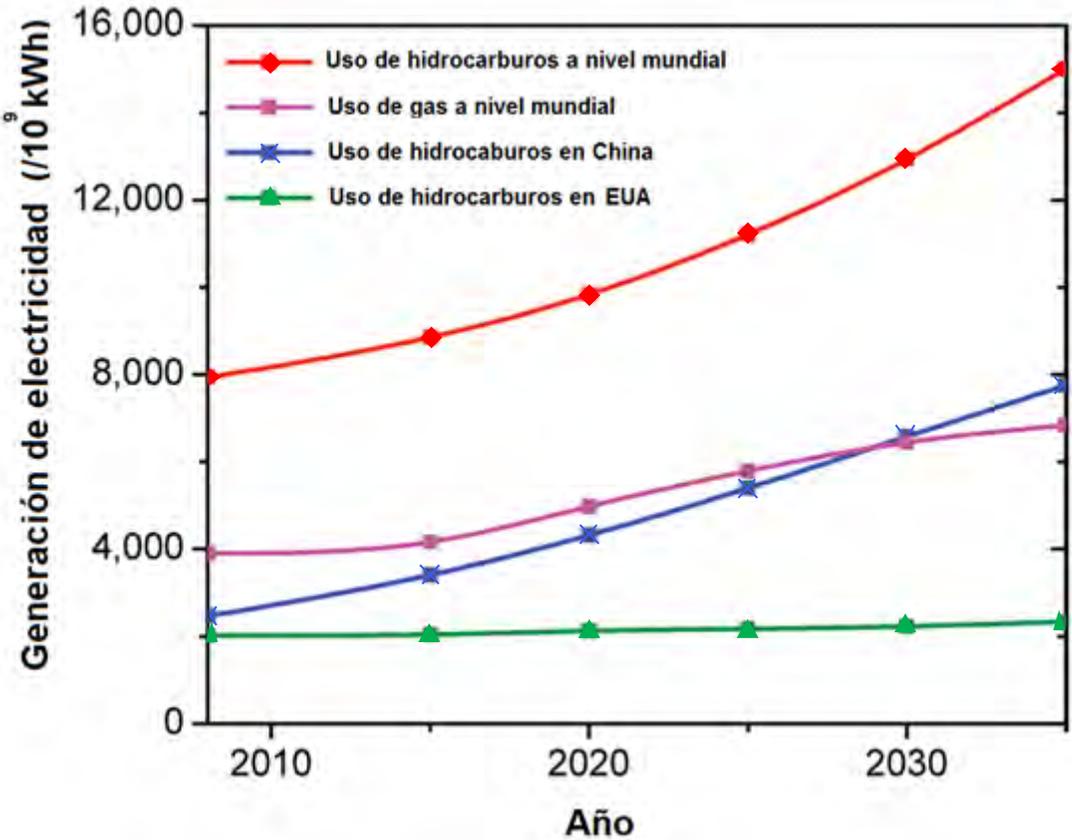


Figura 2. Tendencia de la generación de energía por medio de la quema de combustibles fósiles de 2007 a 2035¹⁰.

1.2.1 Dióxido de carbono en México

México se encuentra en un lugar intermedio entre los emisores de carbono a nivel mundial, ocupando el lugar 13 entre los países con más emisiones de gases de efecto invernadero. Su contribución es actualmente cerca del 1.5 % de las emisiones mundiales. En cuanto a emisiones per cápita, de acuerdo al último inventario de emisiones, en México se emitieron en promedio 5.89 toneladas de gases de efecto invernadero de CO₂ por habitante en 2011¹². En cuanto a emisiones totales, México es el primer lugar de emisiones en América Latina, con cerca del 25 % del total de emisiones de esta región en el 2012. En la Figura 3 se comparan las emisiones totales de CO₂ a nivel mundial.



Figura 3. Comparación de las emisiones de CO₂ a nivel mundial¹³.

La contribución en 2012 de las emisiones de los gases de efecto invernadero fue de 643 millones de toneladas en términos de CO₂ equivalentes, lo cual representa un aumento de 25% con respecto al año de 1990. Las emisiones de gases de efecto invernadero se dividen de la manera siguiente: 74 % de dióxido de carbono (CO₂) proviniendo principalmente de la generación de energía, transporte, industria y cambio de uso de suelo, 23 % metano (CH₄) proviniendo principalmente del sector petrolero, agrícola y desechos, 2 % de óxido

nitroso (N₂O); el restante 1 % se compone de hidrofluorcarburos (HFC), perfluorocarbonos (PFC) y hexafluoruro de azufre (SF₆). En la Figura 4 se pueden observar los países con mayor contribución de CO₂ por quema de combustibles fósiles. México se encuentra en el treceavo lugar a nivel mundial en emisiones de CO₂ por la quema de combustibles fósiles¹³.

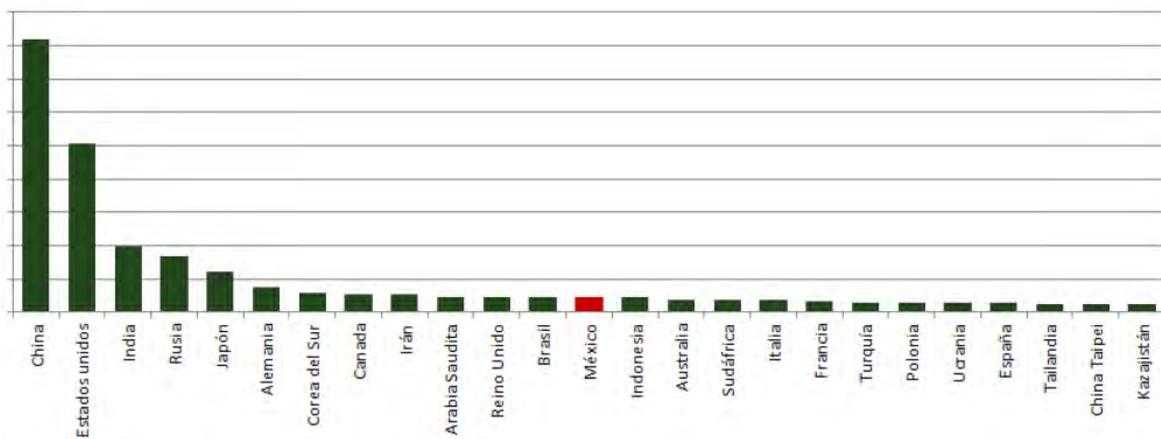


Figura 4. Países con mayor contribución de emisiones de CO₂ por quema de combustibles fósiles en el 2013¹⁴.

1.3 Tecnologías y procesos relevantes para la captura de CO₂

Es debido a esta información que un cambio en la generación de energía sería ideal, ya que es la principal generadora de gases de efecto invernadero. Para ello se requieren muchas modificaciones a las infraestructuras existentes de fuentes a base de carbono y muchas de las tecnologías propuestas todavía no están suficientemente desarrolladas para facilitar la implementación industrial a gran escala. Es por esto que las tecnologías en captura y secuestro de carbono (CCS, por sus siglas en inglés) pueden reducir notablemente las emisiones de CO₂ en las centrales eléctricas de carbón ya existentes y en las grandes fuentes industriales.

Es un hecho que la instalación de sistemas en captura y secuestro de carbono en centrales eléctricas de carbón ayudaría a separar CO₂ de los gases de combustión, lo cual reduciría

significativamente las emisiones mundiales anuales. El objetivo es poder capturar el 90 % del CO₂ obtenido por la quema de combustibles fósiles⁸. Actualmente, el desafío más grande es el descubrimiento de nuevos materiales que muestren propiedades físicas y químicas adecuadas para su implementación en las centrales eléctricas.

En algunas centrales eléctricas de carbono existen tres tipos de tecnologías para la captura de CO₂, estas son: post-combustión, pre-combustión y oxi-combustión. Cada tecnología se basa en diferentes procesos físicos y, o químicos, como por ejemplo la absorción química, la adsorción física, la separación por membranas y la separación criogénica. La selección de la tecnología de captura más adecuada depende entre otras cosas de la concentración de CO₂ en la corriente de gas a tratar, que a su vez depende del tipo de combustible empleado, de la presión y temperatura del gas y presencia de impurezas como SO_x, NO_x, H₂O, O₂, etc. La concentración de CO₂ en la corriente de salida de una planta térmica puede variar entre un 3 % si el combustible es metano a un 15 % si el combustible es carbón¹⁵.

1.3.1 Captura de CO₂ en pre-combustión

La captura de CO₂ en el proceso de pre-combustión es básicamente la descarbonización del combustible, la separación del CO₂ y la combustión del hidrógeno. Todos estos métodos pasan por la obtención de un gas de síntesis, formado por una mezcla de CO y H₂, mediante una de las opciones que a continuación se presentan:

- Reformado con vapor de agua, “steam methane reforming”, donde se produce una mezcla de CO y H₂ a partir de CH₄ y H₂O, seguido por la reacción de “water gas shift”, que permite convertir el CO a CO₂ y el H₂O a H₂, maximizando la producción de éste último.
- Oxidación parcial.

- Reformado autotérmico.

En todos los casos, el objetivo es obtener una mezcla de CO y H₂ a partir del combustible fósil elegido. La tecnología de reformado seleccionada influirá en la eficiencia térmica de la planta y también en el coste del reformador.

Uno de los desafíos más grandes de este tipo de proceso es la integración energética de los procesos empleados.

Hoy en día, el método más utilizado para producir hidrógeno es el reformado de metano con vapor; así, las plantas que producen energía con captura en pre-combustión se basarán en esta tecnología. Debido a las altas presiones utilizadas en este tipo de proceso, hasta 30 bares, el CO₂ se puede separar desde la mezcla con H₂ con un absorbente físico, una opción mucho más económica que su extracción de los gases de combustión de plantas convencionales de carbón pulverizado. El CO₂ separado se envía a la unidad de compresión, mientras que el hidrógeno se utiliza como gas de entrada, por ejemplo, en un ciclo combinado para producir electricidad. En la figura 5 se muestra el esquema básico de este proceso¹⁶.

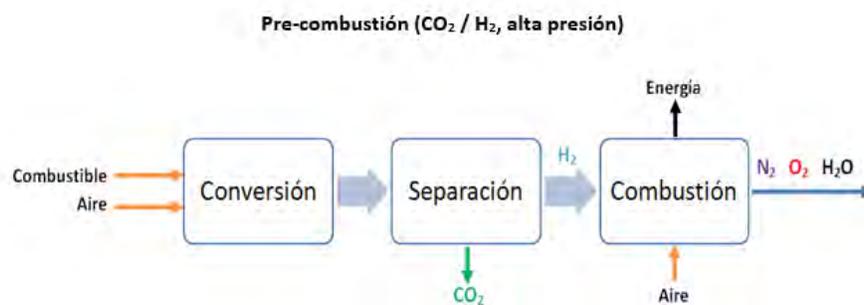


Figura 5. Esquemas básicos para el proceso de pre-combustión¹⁶.

1.3.2 Captura de CO₂ en oxi-combustión

Este proceso consiste en utilizar oxígeno (hasta el 97 % de pureza) en lugar de aire para la combustión; de esta forma se produce una corriente de gases a la salida del reactor con concentraciones elevadas de CO₂, de hasta el 95 %, reduciéndose apreciablemente el volumen de gases generados, lo que facilita notablemente la captura del CO₂. En la figura 6 se presenta un esquema básico de funcionamiento¹⁷.

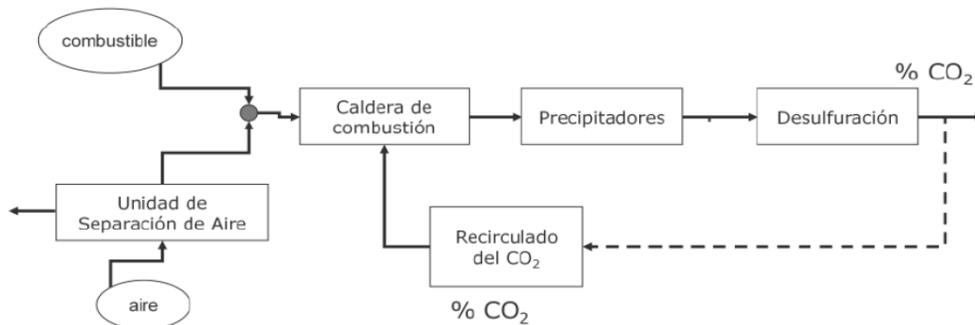


Figura 6. Esquema y diseño del proceso de oxi-combustión¹⁷.

El oxígeno necesario para la combustión se obtiene principalmente en una Unidad de Separación de Aire, lo que representa la mayor desventaja del proceso, ya que la producción de O₂ desde aire es energéticamente desfavorable. Hasta ahora, el proceso de oxi-combustión se está investigando principalmente para su aplicación en calderas de carbón pulverizado. Sin embargo, se piensa que los reactores de lecho fluidizado (LF), especialmente los circulantes, son muy apropiados para este sistema de combustión¹⁷.

1.3.3 Captura de CO₂ en post-combustión

Este tipo de tecnología son los más estudiados hasta la fecha debido a que se puede instalar fácilmente en las plantas eléctricas ya existentes. Este proceso se aplica

principalmente a la separación del CO₂ de los gases de escape que se han producido durante la combustión de hidrocarburos (carbón, gas natural, etc.) con aire. En la tabla 1 se muestra la composición típica de un gas de post-combustión en una central eléctrica de carbono.

Tabla 1. . Composición típica de un gas de post-combustión de una central eléctrica de carbono¹⁸.

Planta 450 MW	
Presión	1 bar
Componente	Concentración (por volumen)
N₂	73 – 77 %
CO₂	15 – 16 %
H₂O*	5 – 7 %
O₂	3 – 4 %
SO₂	800 ppm
SO₃	10 ppm
NO_x	500 ppm
HCl	100 ppm
CO	20 ppm
Hidrocarburos	10 ppm
Hg	1 ppb

*La concentración del H₂O en % peso es 5 – 7 %

Entre los procesos más viables se encuentran la absorción química con aminas, el ciclo de calcinación-carbonatación y materiales sólidos porosos (estos son los materiales que se presentan en este trabajo y por lo tanto posteriormente se abordará este tema). El resto de las opciones, es decir, la destilación criogénica y la separación por membranas, son menos utilizadas debido a su bajo desarrollo.

1.3.3.1 Absorción química con aminas

En el proceso de absorción química con aminas el CO_2 reacciona con un compuesto químico en fase líquida. Los compuestos químicos más utilizados son soluciones acuosas de especies orgánicas contenientes grupos amina, que presentan una gran afinidad con compuestos ácidos como el CO_2 . Algunas soluciones pueden contener activadores, con el fin de facilitar la transferencia de masa en la etapa de absorción. En la tabla 2 se muestran los solventes más utilizados para llevar a cabo este proceso¹⁹.

Tabla 2. Solventes más frecuentes en la absorción química¹⁹.

Tipo de solvente	Ejemplo
Aminas primarias	Monoetanolamina (MEA)
Aminas secundarias	Dietanolamina (DEA)
Aminas terciarias	Metildietanolamina (MDEA)
Soluciones alcalinas	Carbonato de potasio

Las aminas con más interés comercial para la purificación de gases son monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) y metildietanolamina (MDEA). También se utilizan variaciones y modificaciones de estas aminas como la alanina, el metilaminopropanol o la piperazina y compuestos con nombre comercial como “Econamine FG”, “Kerr-McGee MEA”, “ExxonMobil Flexsorb” o “BASF piperazines”²⁰. El CO_2 reacciona con el sistema agua-amina para producir carbamato. La formación de carbamato, a partir de estas aminas primarias (R-NH_2) o secundarias ($\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}_2$) es la reacción que gobierna el proceso de absorción. Las aminas terciarias han sido rechazadas para esta aplicación debido a su baja reactividad. En la figura 7 se puede observar el proceso de absorción que ocurre en las centrales eléctricas y que también podría aplicar procesos de adsorción propuesto en este trabajo, este consta de dos etapas principales: absorción de CO_2 y regeneración del absorbente. El principio de extracción es la reacción de una base débil (alcalinoamina) con un ácido débil

(CO₂) para formar una sal soluble en agua. La reacción química que se produce es una reacción ácido-base.



La formación de sal tipo carbamato se produce a una temperatura de 40–50 °C y para invertir esta reacción se eleva la temperatura hasta alcanzar los 110–120 °C. Para lograr la desorción del CO₂, el absorbente cargado se bombea a otro reactor, el regenerador, donde la solución con MEA elevando la temperatura, liberando CO₂²⁰.

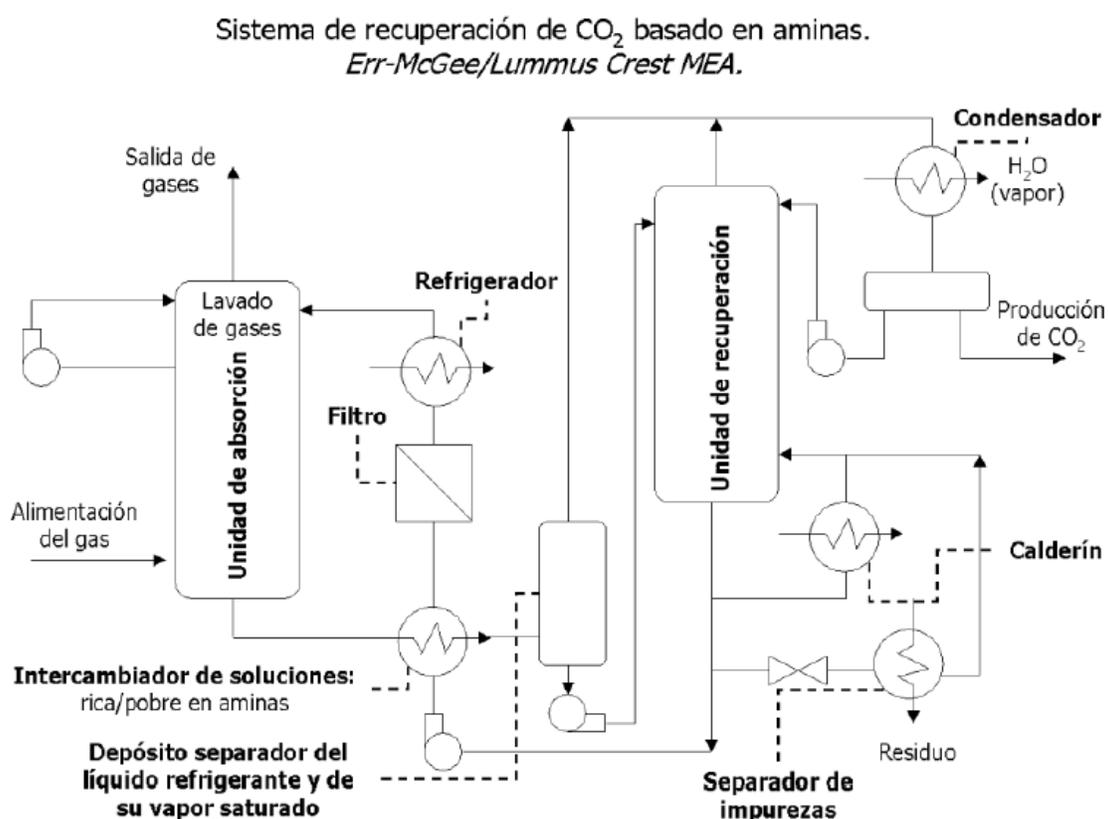


Figura 7. Diagrama del proceso de absorción química¹⁷.

El absorbente regenerado se envía de nuevo a la columna de absorción. Para contrarrestar las pérdidas de actividad del absorbente, debido a contaminación por O₂, SO_x, y a evaporación del mismo, se introduce periódicamente una cantidad apropiada de absorbente nuevo.

Las soluciones de alcanolamina tienen varias limitaciones como absorbente para la captura de CO₂ a gran escala. En primer lugar, las soluciones tienen una penalización energética muy grande, ya que requiere mucha energía para regenerar la solución y utilizarla nuevamente en la captura CO₂. Estas soluciones también son corrosivas hacia los reactores en los que está contenida. Lo que generalmente se utiliza para prevenir esto es adicionar inhibidores de corrosión o limitando la concentración de la solución de alcanolamina por debajo del 40 % en peso. Al limitar la concentración se tiene una desventaja clave para el uso de estas soluciones, ya que con una concentración más baja el contenido de agua es mayor y por lo tanto al regenerarla se requiere mayor energía, esto da como resultado un alto costo en el proceso²¹. En la figura 8 se muestra la capacidad calorífica de una solución etanolamina MEA a 20 y 40 %²² y un material sólido poroso denominado MOF-177²³. Se puede observar que la capacidad calorífica está muy cercana a la del agua pura (Cp = 4.18 kJ/Kg) y esta puede ser una razón muy importante para un cambio de tecnología a absorbentes porosos sólidos, que tienen una capacidad calorífica más baja y reducir los costos.

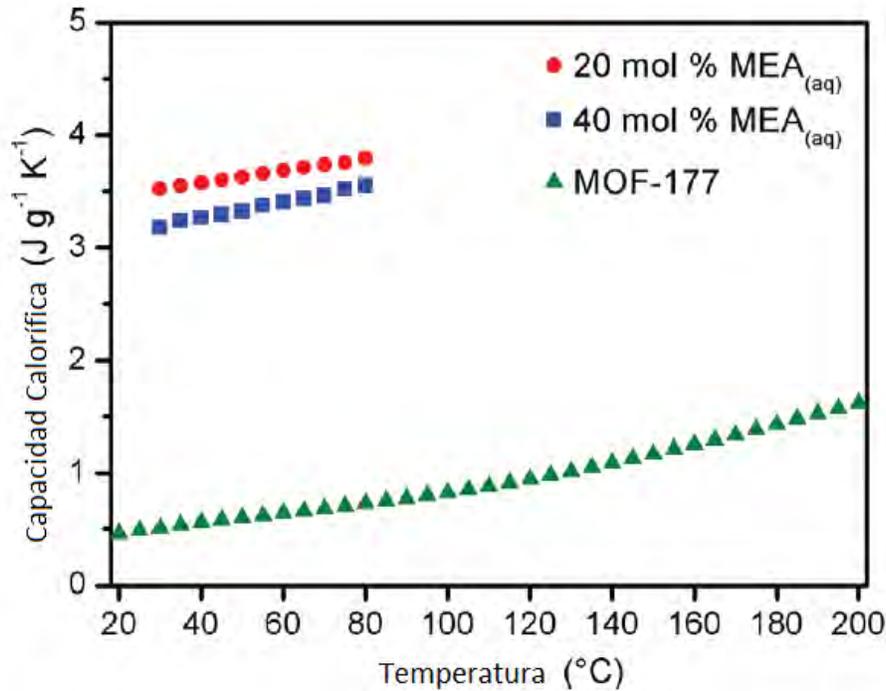


Figura 8. Capacidades caloríficas para soluciones etanolamina MEA a 20 % y 40 % en masa²² y para un material poroso MOF-177²³.

1.3.3.2 Captura de CO₂ por ciclos de carbonatación-calcinación.

Además, de la absorción química por MEAs, la separación de CO₂ y gases de salida de una planta térmica se puede lograr usando materiales sólidos basados en óxidos alcalinos y alcalinotérreos, mediante ciclos de carbonatación y calcinación (figura 9). La carbonatación es una reacción exotérmica a altas temperaturas (600-900 °C) que ocurren en materiales como óxido de magnesio (MgO) y el óxido de calcio (CaO) con CO₂ para producir carbonato de Magnesio (MgCO₃) o carbonato de calcio (CaCO₃)²⁴. En la calcinación ocurre el proceso inverso, es decir se desorbe el CO₂ desde el CaO mediante la descomposición de caliza en presencia de calor.

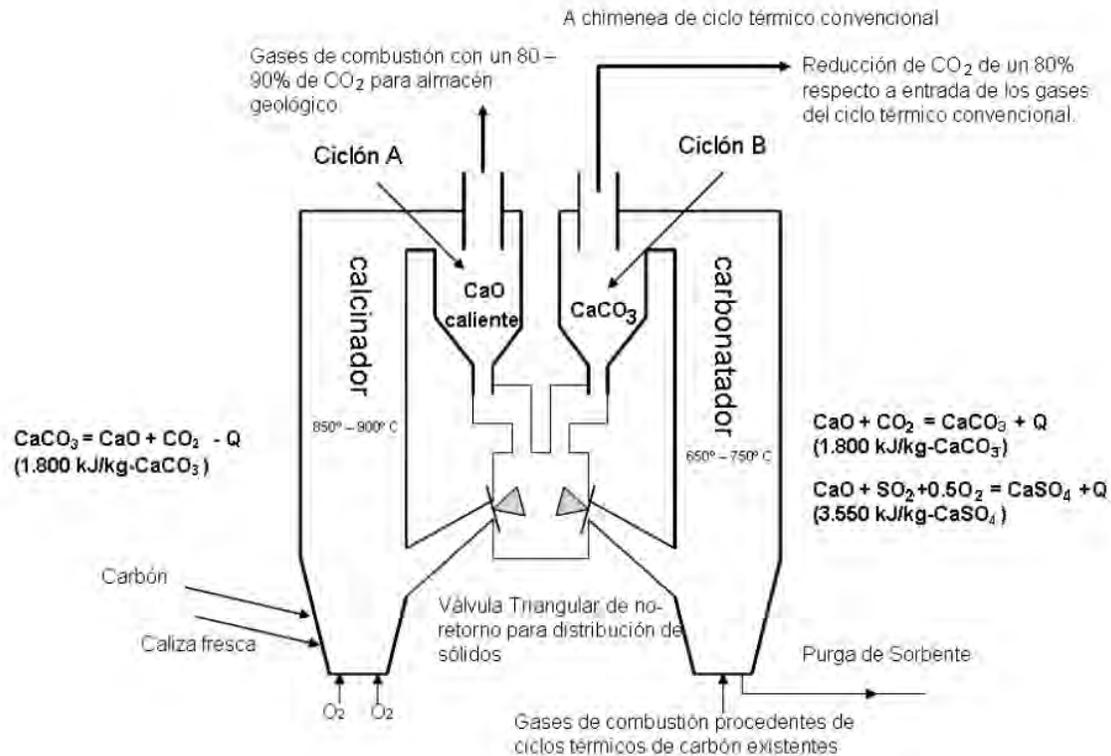


Figura 9. Esquema de funcionamiento de un sistema de captura de CO₂ en post combustión por calcinación/carbonatación¹⁷.

Debido a la complejidad del sistema, este proceso no ha sido muy utilizado además de que el uso de carbonatos de calcio como sorbentes regenerables de CO₂ en los procesos industriales está limitado por la rápida descomposición de esta con el número de ciclos de calcinación/carbonatación²⁵. Es debido a esto que nuevos materiales, tales como los materiales sólidos porosos, parecen ser una forma viable para la captura de CO₂.

1.3.3.3 Materiales sólidos porosos para la captura de CO₂

Debido a los problemas en la captura de CO₂ anteriormente descritas se han desarrollado nuevas tecnologías, entre las que cabe destacar la captura de CO₂ mediante sólidos porosos²⁶. Esta tecnología consiste en el desarrollo de sólidos inorgánicos u orgánicos con un entramado interno de canales con dimensiones bien definidas (microporos (< 2 nm), mesoporos (2–50 nm) y macroporos (> 50 nm)), de tal manera que la presencia de

interacciones específicas entre la molécula a adsorber y la superficie del sólido (principalmente interacciones tipo van der Waals) favorezca la concentración de la molécula a separar en la superficie del sólido, fenómeno que se conoce como adsorción. Un material adsorbente adecuado debe combinar una elevada capacidad de adsorción, una elevada selectividad hacia la molécula a eliminar y una fácil regeneración. Sin embargo, la naturaleza de esas interacciones y su magnitud deben ser diseñadas mediante el control de las dimensiones de las cavidades y la química superficial del material de tal forma que no sean, ni demasiado fuertes, lo que dificultaría la regeneración del material, ni demasiado débiles, ya que impediría una buena selectividad y una alta capacidad. Paralelamente, el material debe presentar una adecuada estabilidad térmica en las condiciones del proceso de adsorción (presión y temperatura), de tal manera que las propiedades adsorbentes no se vean alteradas. Por último, es necesario que el material presente una elevada densidad que permita alcanzar una buena capacidad de captura con el mínimo volumen de lecho²⁷.

Entre los diferentes materiales adsorbentes aquellos que mejor se ajustan a los requerimientos anteriormente citados son las zeolitas, los materiales de carbón activado y, los recientemente desarrollados materiales híbridos metal-orgánicos (MOFs). En la Figura 10 se puede observar un ejemplo de los diferentes materiales zeolita, carbón activado y MOFs.

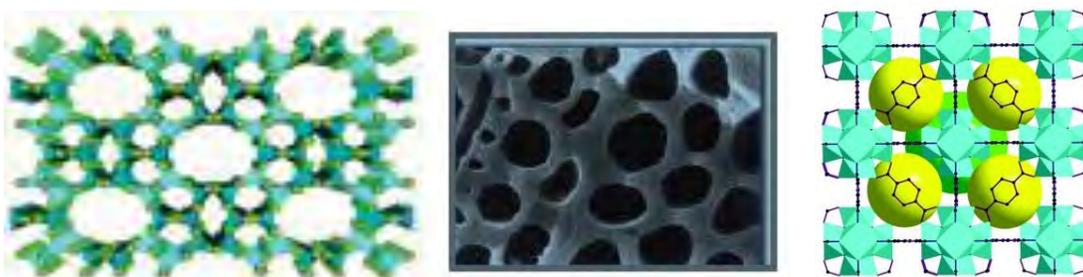


Figura 10. Estructura de una zeolita (izquierda)²⁸, un carbón activado (centro)²⁹ y un material híbrido metal-orgánico-MOF (derecha)³⁰.

Las zeolitas son silicatos porosos, cristalinos, y se caracterizan por poseer una elevada estabilidad térmica y química, factores que, a priori, hacen de estos materiales excelentes candidatos para su uso como adsorbente en la captura de CO₂^{31,32}. En comparación con los

procesos de absorción basados en soluciones acuosas de aminas, las zeolitas aplicadas en prototipos a pequeña escala muestran una mayor rapidez en la adsorción de CO₂. A pesar de las ventajas mencionadas, en general, las zeolitas se saturan rápidamente con humedad procedente del efluente industrial debido a su carácter hidrófilo, con la consiguiente pérdida en la capacidad de adsorción de CO₂ con el tiempo. Otro inconveniente de las zeolitas está relacionado con su química superficial. La presencia de fuertes interacciones específicas con el momento cuadrupolar de la molécula de CO₂ (elevada entalpía de adsorción de CO₂) da lugar a una fuerte adsorción y, consecuentemente, a una elevada temperatura de desorción (aproximadamente 120–150 °C), dificultando la regeneración del material³³. Estas limitaciones obligan a diseñar nuevas zeolitas donde se combine un mayor control de las propiedades químicas en la superficie, con la elevada robustez, bajo costo y presencia de una estructura bien desarrollada, típica de las zeolitas convencionales.

Otro material con elevado interés para la captura de CO₂ es el carbón activado. Estos materiales están constituidos por micro-dominios de grafito desorganizados formando un entramado de canales y/o poros de dimensiones variables. Los materiales de carbón activado se preparan principalmente por tratamientos de pirólisis de precursores de carbón, seguido de un tratamiento de activación física y química hasta alcanzar la porosidad deseada³⁴. A diferencia de las zeolitas, los materiales de carbón activado presentan una entalpía de adsorción de CO₂ bastante más baja y por lo tanto, presentan una menor capacidad de adsorción a bajas presiones relativas.

Sin embargo, la mayor porosidad y superficie específica de los materiales de carbón activado frente a las zeolitas hace que estos materiales sean mucho más atractivos para procesos de adsorción de CO₂ a presión atmosférica y a elevadas presiones. Al igual que otros materiales porosos, el carbón activado permite modelar sus propiedades adsorbentes, tanto en términos de capacidad como en términos de selectividad, mediante una adecuada selección del precursor de carbono y la ruta de síntesis^{35,36,37}.

Estos materiales de carbón activado presentan valores de adsorción de CO₂ iguales a los descritos en la literatura para los mejores materiales MOFs^{35,36}.

Una posibilidad para incrementar la eficiencia en los materiales de carbón activado durante el proceso de captura de CO₂ consiste en diseñar la química de la superficie del carbón de tal forma que se establezcan interacciones específicas entre la superficie del mismo y la molécula de CO₂ que permitan incrementar su selectividad^{38,39,40,41}. Dado el carácter ligeramente ácido de la molécula de CO₂, la presencia de grupos funcionales nitrogenados en la superficie del carbón de carácter ligeramente básico (grupos amina) ha permitido incrementar la eficiencia de estos materiales de carbón en la captura de CO₂. Esos grupos funcionales pueden, o bien estar originalmente presentes en el precursor de carbono (polipirrol)^{38,39} o bien pueden ser incorporados posteriormente mediante un tratamiento térmico del material de carbón a elevada temperatura en presencia de un gas rico en nitrógeno^{40,41}.

Otra ventaja de los materiales de carbón frente a materiales como zeolitas es su naturaleza hidrófoba, lo cual permite su utilización en presencia de humedad sin que haya pérdidas importantes de eficiencia debido a la presencia de vapor de agua en el efluente industrial. Estas ventajas aunadas a un menor calor de adsorción de CO₂ sobre superficies de carbón (facilitando la desorción del CO₂ y en consecuencia, la regeneración del material) hacen del carbón activado uno de los mejores candidatos, para su aplicación a nivel industrial en procesos de separación y captura de CO₂³⁴.

En la tabla 3 se muestra un resumen de ventajas y desventajas que existen en cada uno de los procesos de captura de CO₂ analizadas en esta sección⁴².

Los materiales híbridos metal-orgánicos, conocidos como MOFs, se mencionarán en la siguiente sección, haciendo una extensa investigación acerca de ellos, ya que es el material a estudio de este trabajo.

Tabla 3. Comparación entre las distintas tecnologías de captura de CO₂.

Tipo de captura de CO ₂	Ventajas	Desventajas
Pre-combustión	<p>La separación vía solvente físico o químico está probada. Los gases de salida salen a mayor presión y mayor concentración de CO₂ que la postcombustión, lo que reduce coste de captura.</p> <p>La tecnología consigue menor cantidad de impurezas: SO_x y NO_x y cenizas.</p> <p>Es posible utilizar un amplio rango de combustibles fósiles.</p>	<p>El combustible primario debe ser convertido a gas sintético previamente.</p> <p>Las turbinas de gas, calentadores y calderas deben ser modificadas para la utilización de hidrógeno como combustible.</p> <p>Requiere calor para regenerar el absorbente.</p>
Oxi-combustión	<p>La tecnología básica tiene ya un largo recorrido (proyectos en marcha en la actualidad).</p> <p>Reducción del caudal de gases, que implican reducción de los costos de separación, compresión y almacenamiento.</p> <p>Generación de corriente rica en CO₂ hasta 90 – 95% y pobre en NO_x reduciendo el 70 – 80%.</p> <p>Mejora de transferencia de calor por mayores contenidos en H₂O, CO₂ y Temperatura especialmente.</p>	<p>Necesita una unidad de separación de aire lo que eleva los costos.</p> <p>Degradación de zonas de radiación por corrosión.</p> <p>Requiere investigación avanzada en aspectos operativos y de mantenimiento.</p>

<p>Post-combustión (absorción química con aminas)</p>	<p>Muchas de las tecnologías son comerciales (absorción química), separación de CO₂ en yacimientos de gas natural, producción de urea, metanol, etc.</p> <p>Requiere menores modificaciones de centrales existentes.</p>	<p>Mayor volumen de gases a tratar que en pre combustión.</p> <p>Presencia de impurezas: SO_x y NO_x y cenizas, que afectan la vida del absorbente.</p> <p>Necesidad de nuevas materias primas (0.3 kg/T CO₂).</p> <p>Alto consumo energético en la regeneración del absorbente.</p>
<p>Post-combustión (calcinación - carbonatación)</p>	<p>Costo del absorbente.</p> <p>Producción de energía (electricidad) adicional lo que implica menor consumo de energía.</p> <p>La desulfuración está incluida en el propio proceso de captura del CO₂.</p> <p>Material purgado (CaO) tiene un valor añadido pues posee un valor comercial (cementeras).</p>	<p>Alto requerimiento de espacio.</p> <p>Necesidad de empleo de oxicomcombustión en el calcinador.</p> <p>Se ha desarrollado a escala de laboratorio (no se ha desarrollado a escala industrial).</p> <p>Proceso en esta tecnología es muy complejo.</p> <p>Está limitado por la rápida descomposición de esta con el número de ciclos de calcinación/carbonatación</p>
<p>Post-combustión (materiales sólidos porosos)</p>	<p>Presentan buena selectividad a los gases que se van a separar.</p> <p>La regeneración de estos gases no es a tan altas temperaturas.</p> <p>Existen una variedad muy grandes de materiales en este tipo de separación.</p>	<p>Falta investigación en este tipo de materiales.</p> <p>No todos presentan resistencia a la humedad.</p> <p>Uso a nivel laboratorio (falta usarse a nivel industrial).</p>

	<p>Requiere menores modificaciones de centrales existentes.</p> <p>Mejor opción para la disminución de gastos en captura de CO₂.</p>	
--	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--

1.4 Materiales híbridos metal-orgánicos-MOFs (Metal Organic Frameworks; por sus siglas en inglés)

La mejor definición para estos materiales según la IUPAC es: una red metal-orgánica, abreviada MOF, es una red de coordinación con ligantes orgánicos que contiene potenciales huecos⁴³.

Son una nueva clase de materiales sólidos cristalinos porosos que en los últimos años han experimentado una apreciable evolución desde su etapa inicial, centrada en la descripción de la síntesis y en la caracterización estructural y textural, hacia un nuevo periodo en el que se busca la formación de materiales avanzados con aplicaciones⁴⁴ en diversos campos, tales como en procesos de separación y purificación de gases^{45,46}, catálisis heterogénea^{47,48,49}, aplicaciones biomédicas^{50,51} y nanomateriales^{52,53,54}.

Esta nueva clase de materiales están constituidos por clústers metálicos unidos entre sí mediante moléculas orgánicas (ligantes orgánicos) que actúan como puentes de unión, dando lugar a estructuras unidimensionales, bidimensionales o tridimensionales¹⁶.

En 1997, el interés del profesor Susumu Kitagawa por este campo, hizo que, mediante técnicas de adsorción, consiguiera demostrar la porosidad permanente en ciertos compuestos de coordinación y esto fue lo que dio el surgimiento de este nuevo tipo de materiales⁵⁵. Siguiendo la tradición de la ciencia de las zeolitas, algunos investigadores han nombrado a estos materiales según el acrónimo del laboratorio donde han sido sintetizados, como por ejemplo la serie MILs (Materiales del Instituto de Lavoisier),

HKUST (Universidad de Ciencias y Tecnología de Hong Kong), TUD (Universidad Técnica de Dresden), etc.

La enorme serie de características de los MOFs ha suscitado el interés de un gran número de investigadores, tanto del mundo académico^{56,57,58,59,60} como industrial, hacia la búsqueda de materiales de este tipo mejorados y con potenciales aplicaciones prácticas^{61,62}.

Existe un rápido desarrollo en las investigaciones llevadas a cabo en este campo. Las más conocidas son las de S. Kitagawa⁶³, O. M. Yaghi^{64,65} y G. Fèrey⁵⁷, que muestran la diversidad estructural y la elevada variedad de propiedades que pueden presentar los MOFs.

1.4.1 Diseño y síntesis de MOFs

Generalmente, la estrategia de síntesis de MOFs consiste en hacer reaccionar iones metálicos de la primera o de la segunda serie de transición ó metaloides con ligantes orgánicos de los cuales funcionan como espaciadores. En cuanto a la metodología, se emplean tanto métodos convencionales (combinación directa de los iones metálicos y de los ligantes orgánicos en el disolvente adecuado), como no convencionales (métodos solvotermales, síntesis mediada por microondas, reacciones en estado sólido inducidas por temperatura o presión).

A la hora de sintetizar un nuevo MOF, la combinación de diversos factores, tales como la concentración de la disolución, el pH, la polaridad y tamaño de las moléculas del disolvente o la temperatura va a influir en la cristalinidad del material resultante, en el rendimiento de la reacción e incluso, en la formación de una determinada fase⁶⁶.

1.4.2 Tipos de estructuras

Gracias a la posibilidad que ofrece la química reticular⁶⁷, de poder diseñar las paredes de las cavidades de los MOFs, se puede generar una amplia variedad de estructuras porosas con determinadas características topológicas⁶⁸. Se estima que actualmente la base de Datos de Cambridge recoge más de 30,000 estructuras de MOFs.

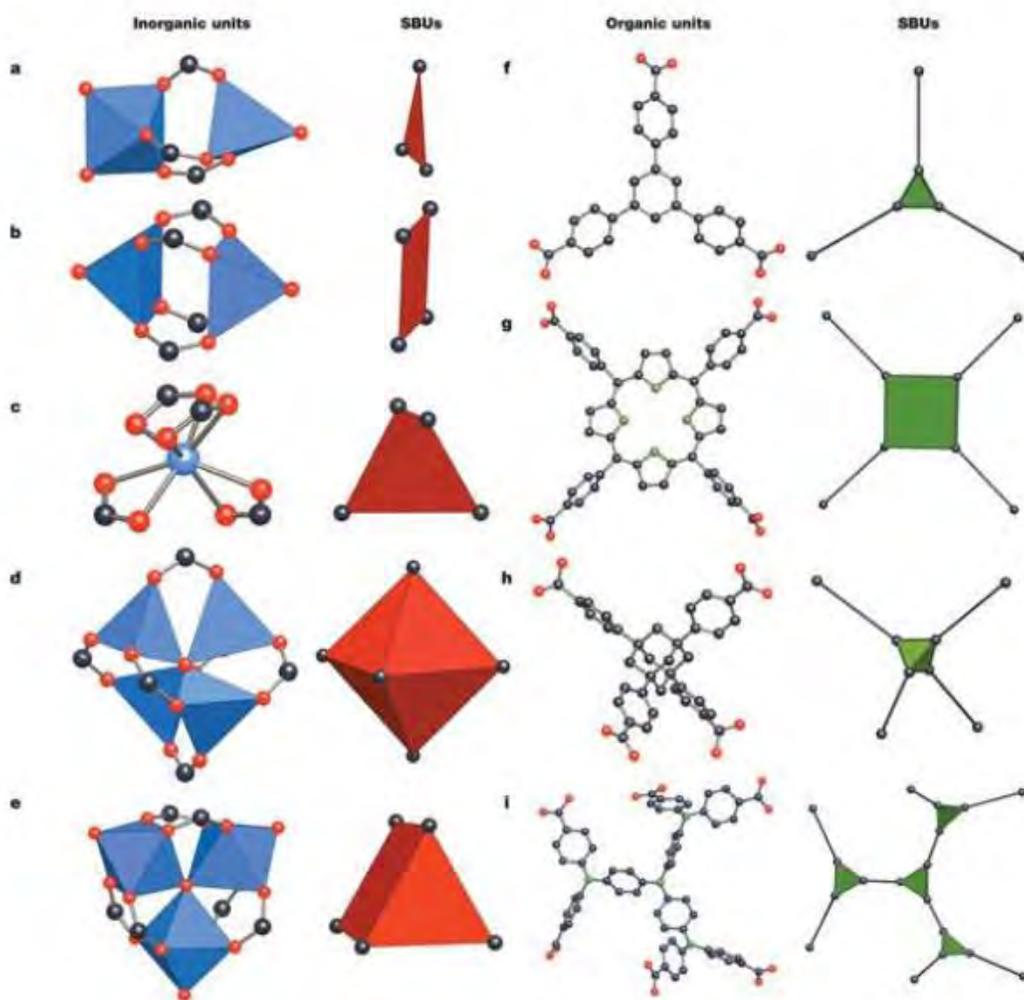


Figura 11. Ejemplos de SBUs para MOFs con ligantes de tipo carboxilatos. Oxígeno (Rojo), Nitrógeno (verde), Carbono (negro)³⁰.

Con el fin de ayudar a la predicción de una estructura, se ha introducido el concepto de unidades de construcción secundarias (SBUs del inglés Secondary Buildings Units), adoptado del análisis de la estructura de zeolitas y que define las entidades estructurales⁶⁹.

Las SBUs son figuras geométricas simples que representan no sólo los metales que conforman el agregado sino también los grupos funcionales que dan forma al material, con lo que ahora el conector no engloba al ligante puente entero, sino solamente a la parte central del mismo que une los grupos funcionales integrados dentro de la SBU. En la Figura 11, se muestran algunos ejemplos de SBUs³⁰. El control estructural en los MOFs está basado en el hecho de que bajo ciertas condiciones de síntesis y, mediante la unión de estas SBUs a través de las moléculas orgánicas, se pueden generar redes con distintas características estructurales y topológicas, dependiendo de la geometría y del grado de conectividad de la SBU y del ligando orgánico. En la Figura 12 se muestran algunos ejemplos de las estructuras de MOFs más representativas.

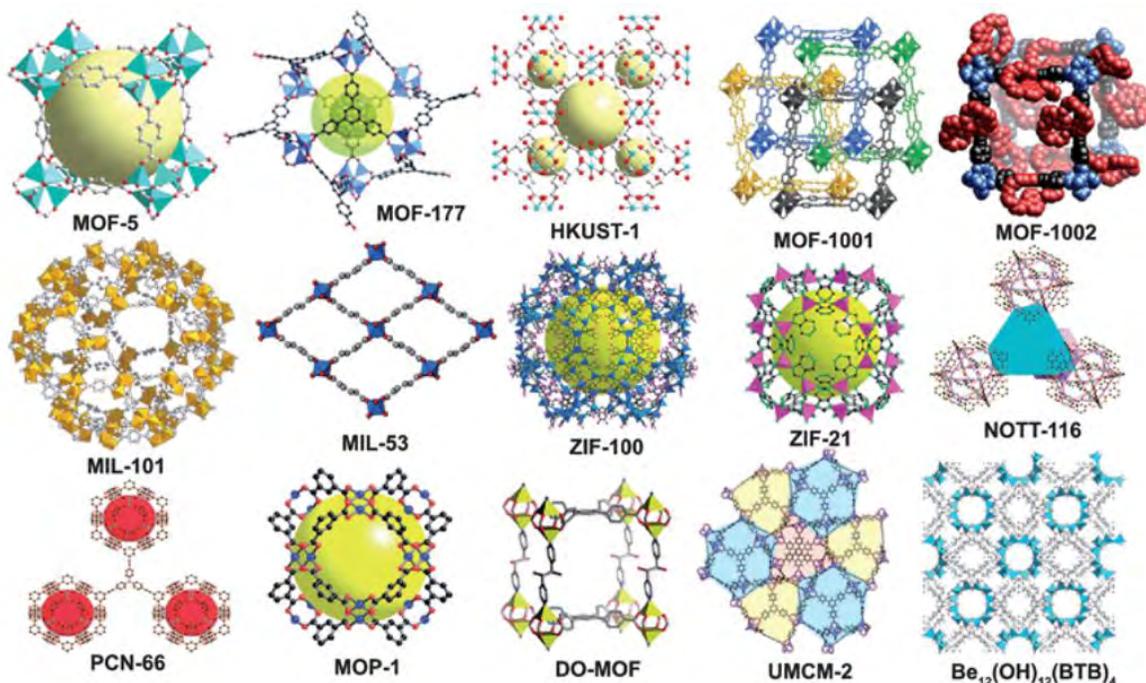


Figura 12. Estructuras tridimensionales de algunos MOFs representativos (MOF-5⁷⁰, MOF-177⁶⁴, MIL-101⁷¹, MIL-53⁷², HKUST-1⁷³, MOF-1001⁷⁴, MOF-1002⁷⁴, ZIF-100⁷⁵, ZIF-21⁷⁶, NOTT-116⁷⁷, PCN-66⁷⁸, MOP-1⁷⁹, DO-MOF⁸⁰, UMCM-2⁸¹, Be(OH)₁₂(BTB)⁸².

Las modificaciones del tamaño de los ligantes orgánicos no influyen en las características de la SBU, con lo que un mismo tipo de red puede generarse con ligantes que son equivalentes en cuanto al grado de conectividad pero que difieren en cuanto a su longitud. Debido a esto, R. Robson introdujo en 2002 el concepto de diseño reticular sobre una serie de ligandos carboxilatos^{64,83}. Cuando esto es posible se crea una serie llamada “isorreticular” (IRMOFs)^{70,83}, que tiene la ventaja de generar estructuras con las mismas características geométricas pero con diferencias en el tamaño de poro y, consecuentemente, en la superficie específica y en las propiedades de adsorción.

1.4.3 Captura de CO₂ en MOFs

Los MOFs presentan grandes ventajas en los procesos de captura de CO₂ como son:

- Una elevada superficie específica (en ocasiones superior a 6000 m²/g)²¹.

- La posibilidad de modular las dimensiones y la forma de los canales⁸⁴.
- La química superficial del material mediante una adecuada elección del clúster metálico⁵⁷.
- La gran variedad que existe de agentes orgánicos de unión (ligantes) para formar múltiples estructuras⁸⁵.

Uno de los MOFs más estudiados en la literatura para la captura de CO₂ es el MOF-5, cuya estructura se muestra en la Figura 13. Este MOF está constituido por estructuras tetraédricas de [Zn₄O]⁶⁺ enlazadas entre sí mediante ligandos orgánicos bidentados de 1,4-benzenodicarboxilato, dando lugar a una estructura cristalina cúbica tridimensional⁸⁶.

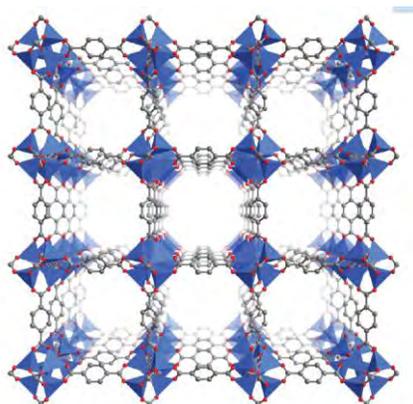


Figura 13. Estructura cristalina del MOF-5 cuya composición es Zn₄O(BDC)₃. Los tetraedros de color azul representan los nodos metálicos de Zn₄O mientras que las uniones de color grisáceo son los puentes orgánicos de BDC: 1,4-benzenodicarboxilato⁸⁶.

Una ventaja adicional de los materiales MOFs para su aplicación en procesos de captura de CO₂ es la posibilidad de incrementar las interacciones específicas entre la molécula de CO₂ y la superficie del material mediante:

- Procesos de funcionalización post-síntesis de los puentes orgánicos con grupos polares o básicos⁸⁷.
- Preparación de materiales MOFs con centros metálicos expuestos en superficie capaces de interactuar de forma directa con las moléculas de CO₂^{88,89}.

La naturaleza de la especie metálica juega un papel fundamental no solamente a la hora de definir el comportamiento de adsorción (capacidad y selectividad), sino también en la estabilidad del material final y en su regeneración. A pesar de las excelentes propiedades descritas anteriormente, y a diferencia de las zeolitas y los materiales de carbón activado, muchos materiales MOFs presentan importantes deficiencias, principalmente relacionadas con la baja estabilidad térmica y química (ej. hidrólisis del enlace Zn-O en el MOF-5 en presencia de humedad)⁹⁰. Estas limitaciones son determinantes para procesos como la captura de CO₂ en etapas de post-combustión donde la presencia de humedad es importante (% peso 5-7 %)^{91,18}.

1.4.4 Estabilidad química de las MOFs en agua

Existen demasiados factores por los cuáles no se ha conseguido obtener un mayor número de MOFs resistentes al agua. Debido a que se intentan implementar estos materiales en sistemas de gases de post-combustión, es de gran importancia que estos sean estables en presencia de agua, resaltando que las características estructurales que gobiernan la estabilidad de los MOFs en la termodinámica o en la cinética son puntos muy importantes a considerar⁹².

1.4.4.1 Estabilidad termodinámica

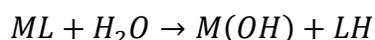
Un estudio reveló que la clave para poder obtener un MOF termodinámicamente estable es tener un clúster metálico inerte, el cual provoca que no haya una reacción de hidrólisis. El oxígeno en el agua actúa como nucleófilo, mientras que los centros metálicos en los MOFs actúan como electrófilos. Si este centro de metal no es suficientemente inerte, el oxígeno del agua se puede coordinar al centro metálico y distorsionar o destruir red cristalina del MOF⁹².

Experimentalmente, la estabilidad se puede observar a través de la exposición prolongada del MOF a condiciones acuosas y posteriormente comparar las propiedades estructurales de la muestra antes y después de la exposición al agua a través de métodos analíticos tales como PXRD y el análisis de área superficial BET⁹².

1.4.4.1.1 Fuerza del enlace Metal-ligante

El enlace de coordinación entre el metal y ligante es una característica que distingue a los MOFs con los materiales como las zeolitas y carbones activados⁹³. El equipo de Low estudió el punto más crucial para la estabilidad de estos en presencia de agua y concluyeron la importancia de la fuerza del enlace metal-ligante. Este suele ser el punto más débil en la estabilidad de la estructura⁹⁰.

La hidrólisis puede desplazar el enlace metal-ligante y originar un colapso de la estructura como se muestra a continuación:



Se han realizado muchos experimentos para entender las diferencias que existen entre los diferentes MOFs y su estabilidad en agua¹⁶.

El grupo de Long et al. observó que una gran basicidad de los ligantes puede formar enlaces metal-ligante más fuertes y por lo tanto materiales más resistentes químicamente. La fuerza del enlace metal ligante puede predecirse por medio de los valores del pKa de los ligantes; estos valores están asociados con la desprotonación de éstos. Un ejemplo es el pirazol (pKa = 14.4), el cual es un ligante con excelente estabilidad, imidazol (pKa = 10.0) y triazol (pKa = 9.3) son intermedios, y el tetrazol (pKa = 4.6) es el menos estable^{94,95}.

Las propiedades de las especies metálicas también desempeñan un papel importante en el enlace del metal-ligante. Los factores que intervienen son el estado de oxidación del metal y el radio iónico. Por ejemplo, MOFs que contienen metales del grupo IV como Ti, Zr, y Hf con el estado de oxidación +4, tienden a tener gran estabilidad química⁹⁶⁻¹⁰⁴.

Las propiedades de los ligantes y los metales por separado nos pueden proporcionar información inicial útil para la estabilidad de la estructura química resultante, sin embargo, es importante considerar las aportaciones de ambos.

Por ejemplo, una gran similitud entre el ligante y el metal polarizado (como un ácido duro o blando y la base) dará lugar a un complejo de coordinación más estable¹⁰⁵. En un nivel más detallado, los factores relacionados con el traslape entre el ligante y el metal en una específica geometría de coordinación son también tomados en cuenta⁹².

1.4.4.2 Estabilidad cinética

Mientras que la energía libre de una reacción de hidrólisis gobierna la estabilidad termodinámica de una MOF, la estabilidad cinética se basa en una barrera suficientemente alta en la energía de activación, E_a , estando presente. La energía de activación de una reacción depende no sólo de los productos y de los reactivos, sino también de la vía de reacción y de transición de los estados específicos implicados.

Incluso si una estructura no posee factores termodinámicos que hacen que su centro de metal sea inerte, la presencia de factores cinéticos tales como la hidrofobicidad y los factores estéricos pueden aumentar la energía de activación para la hidrólisis y hacer que la estructura sea estable bajo condiciones húmedas⁹². En la Figura 14 se muestra la importancia de los factores cinéticos de 2 materiales, en comparación uno es más estable que otro en presencia de agua.

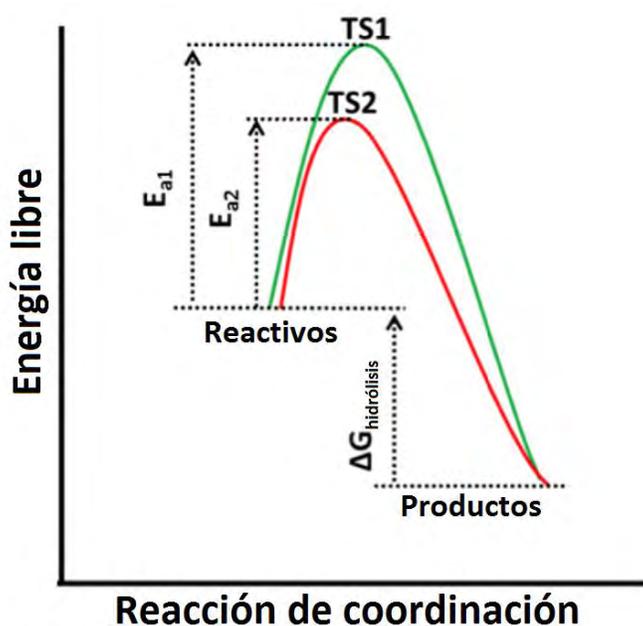


Figura 14. Diagrama que destaca la importancia de los factores cinéticos para la determinación de la estabilidad de los MOFs en agua. Las estructuras 1 (verde) y 2 (rojo) tienen la misma estabilidad termodinámica (ΔG hidrólisis), sin embargo la estructura 1 es más estable en condiciones húmedas debido a los factores de la energía de activación (E_a) necesarios para llegar a un estado de transición.

1.4.4.2.1 Hidrofobicidad

Una reacción de hidrólisis sólo puede progresar si se producen dos eventos distintos. En primer lugar, la molécula de agua debe llegar lo suficientemente cerca al metal para permitir la interacción de la densidad electrónica del agua (nucleofílico) y del metal (electrófilo). En segundo lugar, la interacción energética debe ser lo suficiente grande para superar la barrera de la energía de activación. Es el primer evento, el que pone en evidencia el papel tan importante que puede desempeñar la hidrofobicidad en la mejora de la estabilidad del agua MOF⁹².

Existe un gran número de artículos que han reportado mejorar la estabilidad de los materiales incorporando grupos hidrofóbicos fluorados y grupos alquilo¹⁰⁶⁻¹¹². Esto incrementa la hidrofobicidad debido a dos diferentes mecanismos. En el primero, el poro hidrofóbico puede prevenir que el agua sea adsorbida por los poros^{109,113}. En el segundo

caso, el agua puede resultar que si se adsorba, pero el ligante no permite la interacción del centro metálico con el agua¹¹⁴.

1.4.4.2.2 Factores estéricos

Incluso si las moléculas de agua pueden acercarse lo suficiente al centro del metal, la presencia de factores estéricos puede reducir la cinética de la reacción, proporcionando una barrera de energía de activación significativa de superar. A pesar del bajo pKa de los ligantes de carboxilato, un alto número de coordinación puede ayudar a estabilizar el MOF, un ejemplo de ello es el MOF UiO-66, el cual es muy estable incluso después de adsorber grandes cantidades de agua gracias al alto número de coordinación que tiene el Zr^{96,97,90}. De igual forma, que un ligante este bidentado y se coordine a diferentes metales, podría ayudar a la estabilización del MOF, ya que si el ligante se uniera al mismo metal podría provocar un mayor efecto estérico sobre la estructura cristalina¹¹⁵, un ejemplo es el material NOTT-300¹¹⁶.

Un factor para generar mayor estabilidad en estas estructuras es que los números de coordinación de los metales sean altos, ya que crean un efecto de desplazamiento que previene la formación de grupos de agua cerca del centro metálico⁹².

Las propiedades del ligante también pueden desempeñar un papel importante en el cambio de la barrera energética para las reacciones de hidrólisis, al afectar los efectos de rotación del ligante. Los anillos aromáticos en MOF pueden exhibir dinámica rotacional significativa, que en el caso de UiO-66, son del orden de miles de kHz cerca de la temperatura ambiente¹¹⁷.

1.4.5 Captura de CO₂ en MOFs en presencia de H₂O

En la mayoría de los casos, el agua tiene un efecto negativo sobre la cantidad de CO₂ absorbida; la capacidad de captura del material es menor a medida que la presencia de agua aumenta^{118,94}. Esto es debido a que ambas moléculas tienen momentos polares (el

agua con momento dipolar y el CO₂ con momento cuadripolar), los mismos atributos que los hacen candidatos atractivos para la captura de CO₂, lo que hace que sean propensos a la adsorción de grandes cantidades de agua que compiten directamente con el CO₂ para los sitios de adsorción más favorables. La existencia de sitios abiertos en el metal hace de los MOFs un punto importante para la captura de CO₂, debido a que después del proceso de activación, los centros metálicos pierden moléculas de disolvente coordinadas y, por lo tanto, quedan con posiciones de coordinación insaturadas, estos sitios favorecen a compuestos con momentos multipolares más altos⁹².

El efecto que tiene el agua sobre estos materiales recientemente ha sido investigado. Matzer y colaboradores estudiaron el efecto de la humedad en M/DOBDC (M = Zn^{II}, Ni^{II}, Co^{II} o Mg^{II}) a diferentes humedades¹¹⁹. LeVan *et al.* encontró que en ciertos MOFs, en presencia de agua, la captura de CO₂ no disminuía, sino que aumentaba¹²⁰.

Llewellyn y colaboradores investigaron la adsorción de CO₂ en algunos MOFs bajo ciertas humedades relativas de vapor de agua. Algunos ejemplos de sus investigaciones son:

- HKUST-1 no mostró una disminución en la captura de CO₂ en la presencia de vapor de agua
- UiO-66 no mostró mejora en presencia de agua
- MIL-100(Fe) mostró un incremento en presencia de vapor de agua, 105 mg/g (10.5 % peso) a una humedad relativa de 40 %¹²¹.

Una posible explicación dada por los autores debido a la mejora en la captura de CO₂ reportada en la Mil-100(Fe) se orienta hacia un fenómeno llamado solubilidad aumentada. Este fenómeno consiste en el aumento de la solubilidad de un gas en un líquido cuando este se encuentra confinado en un poro. La solubilidad aumenta en disolventes confinados en los poros se ha analizado en disolventes muy diferentes al agua en tamaño, polaridad, funcionalidad, etc.^{122,123,124}

Análogamente, los autores se orientan hacia otro fenómeno llamado efecto de confinamiento. Este fenómeno consiste en que moléculas voluminosas confinadas en los poros ayuden a otras moléculas a ser capturadas. Este fenómeno requiere un tamaño de

poro adecuado y el tamaño del solvente sea lo suficientemente voluminoso para capturar la otra molécula¹²¹.

Sin embargo, no existe aún suficiente información teórica sobre este tema, aún así estas explicaciones son posiblemente las mejores hacia este fenómeno.

Así mismo, Yaghi *et al.* demostró que la presencia de grupos hidroxilo aumenta la estabilidad de los MOFs en presencia de H₂O. Además, este grupo aumenta la afinidad con el agua, debido a las interacciones que este grupo pueda llegar a generar (puentes de hidrógeno)¹²⁵.

1.5 Material InOF-1

El material InOF-1 fue sintetizado y caracterizado por primera vez en el grupo de Qian *et al.* es un MOF compuesto por: In^{3+} , OH^- y difenil-3,5,3',5'-tetracarboxilato (figura 15). Los iones In^{3+} y OH^- , en conjunto con los átomos de oxígeno del ligante orgánico, generan una SBU periódica en una dimensión¹²⁶. Esta SBU forma pilares, los cuales están interconectados por la estructura de carbono del ligante orgánico. Estos ligantes componen las paredes de microporos paralelos, similares a canales cuadrados, como se muestra en la figura 16.

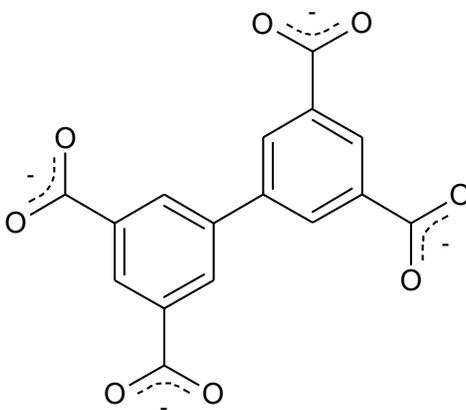


Figura 15. Ligante orgánico (BPTC)⁴⁻ del material InOF-1

El ligante difenil-3,5,3',5'-tetracarboxilato (BPTC⁴⁻) es un ligante tetradentado. Debido a la rigidez de la estructura del ligante orgánico, los grupos quelantes difícilmente pueden estar coordinados al mismo centro metálico, a esto se le llama ligante divergente.

Además, el grupo de Qian *et al.* reportó al material InOF-1 como un MOF estable al H_2O . Esta estabilidad fue corroborada por medio de experimentos de difracción de rayos X de polvos por el grupo de Hong y colaboradores¹²⁶.

A pesar de su baja frecuencia el uso de indio en la síntesis de MOFs es atractivo, debido a la estabilidad antes mencionada. Esta estabilidad podría deberse a los siguientes aspectos:

- El In se encuentra como ion 3+ este, en la clasificación ácido-base duro-blando de Pearson¹⁰⁵ se encuentra como un ácido duro y los ligantes, que en este caso son oxígenos, se encuentren como una base dura, por lo tanto el enlace ligante-metal es lo suficientemente fuerte para que no provoque un hidrólisis que haga que se colapse la estructura. (sección 1.4.4)
- Los compuestos suelen adoptar geometrías octaédricas. El alto número de coordinación en los metales de la SBU está relacionado con la estabilidad, pues el impedimento estérico alrededor de los iones metálicos impide que se lleve a cabo una reacción de hidrólisis. (sección 1.4.4)
- Los altos números de oxidación en los metales que conforman la SBUs en los MOFs están relacionados con la estabilidad de éstas ante el agua, lo que hace al ion In³⁺ un buen candidato para sintetizar MOFs. (sección 1.4.4)

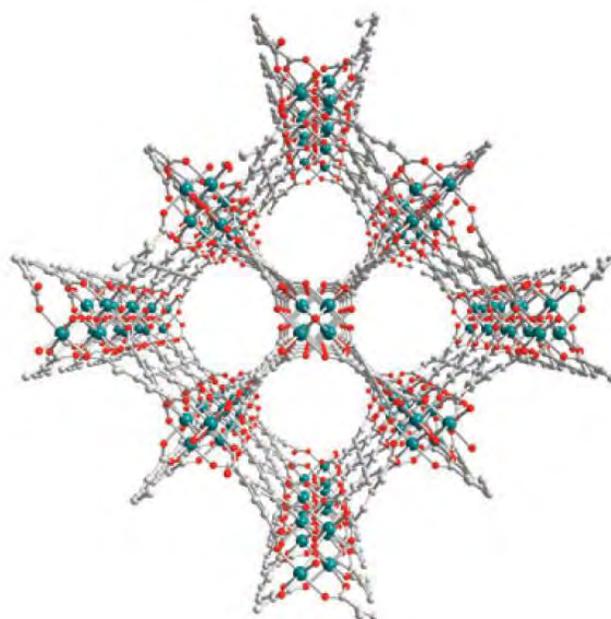


Figura 16. Vista de la estructura cristalina del INOF-1 a lo largo del eje c (indio: verde; oxígeno: rojo; carbono: gris; hidrógeno omitido para mayor claridad)¹²⁶.

1.6 Hipótesis

Las propiedades de captura de CO₂ en el material InOF-1 serán modificadas en presencia de humedad.

1.7 Objetivos

- Determinar la capacidad de captura de CO₂ en el material InOF-1 en condiciones anhidro.
- Corroborar la estabilidad química de la red metal-orgánica del material InOF-1 en condiciones de humedad.
- Determinar la captura de H₂O en el material InOF-1 expuesto a un flujo de N₂ con 40 %, 20 % y 10 % de humedad relativa (@ P_{atm} de la ciudad de México) a temperaturas de 30 °C, 40 °C y 50 °C.
- Determinar la captura de CO₂ en el material InOF-1 expuesto a un flujo de H₂O con 40 %, 20 % y 10 % de humedad relativa a temperaturas de 30 °C, 40 °C y 50 °C.
- Integrar los conocimientos relacionados con la captura de CO₂ y H₂O en MOFs, para explicar los factores que dan lugar a una mayor o menor captura.
- Corroborar la capacidad de captura en el material InOF-1 después de 10 capturas.

Capítulo II. Metodología

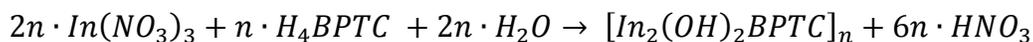
En esta sección se describe la metodología seguida para realizar la síntesis del material InOF-1, las técnicas utilizadas para su caracterización estructural y la técnica mediante la cual se lleva a cabo la captura de CO₂.

2.1 Síntesis de [In₂(OH)₂(BPTC)] (InOF-1)

El In₂(μ₂-OH)₂(BPTC) fue sintetizado mediante una reacción solvotermal, previamente reportado por el Hong y colaboradores¹²⁶, de acuerdo con el siguiente procedimiento:

156 mg (0.40 mmol) de nitrato de indio (In(NO₃)₃·5H₂O, Aldrich, 99.9 % de pureza) y 33 mg (0.10 mmol) de ácido bifeníl-tetracarboxílico-3,3',5,5' (H₄BPTC, Aldrich, 99.9 % de pureza), se disolvieron en 5 mL de acetonitrilo (CH₃CN, Aldrich, 99.9 % de pureza), 5 mL de dimetilformamida (DMF, Aldrich, 99.9 % de pureza) y 0.2 mL de ácido nítrico (HNO₃, Aldrich, 65% peso). La mezcla fue vertida en un tubo de alta presión y calentado a 85°C en baño de aceite durante 72 horas. Después, el tubo fue enfriado a temperatura ambiente durante 12 horas, posteriormente, el producto obtenido se separó por medio de una filtración y se obtuvo un polvo de color blanco.

Al balancear la reacción de formación del material InOF-1 a partir de sus reactivos, se deduce la siguiente reacción:



El rendimiento es del 72 % (90 mg) basados en H₄BPTC.

Con el fin de remover las moléculas de DMF ocluidas dentro del material InOF-1 debido a la síntesis anteriormente descrita, se sumergió el producto en acetona, se decantó y se secó, se volvió a sumergir en acetona alrededor de 3 veces al día, durante 3 días.

2.2 Difracción de rayos X de polvos

El producto obtenido se depositó sobre un portamuestras de vidrio de manera que se forme una superficie del material a caracterizar. Para obtener los patrones de difracción de las muestras sintetizadas se utilizó un difractómetro Rigaku Ultima IV con tubo de rayos X de ánodo de cobre CuK_α ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$). Las mediciones se hicieron en un intervalo angular de 5° a 50° , ya que en ese intervalo se encuentran los picos característicos del material InOF-1 ¹²⁶, con un paso angular de 0.016° y un tiempo de 0.2 segundos.

2.3 Análisis térmico

Los termogramas se obtuvieron en un equipo Q-500 de TA Instruments, en una atmósfera de nitrógeno. La temperatura se aumentó a una velocidad de $10^\circ/\text{min}$, y se hizo un barrido de 30°C a 700°C , los portamuestras utilizados fueron de alúmina.

2.4 Área superficial

El área superficial de las muestras se determinó en un equipo Bel Japan Minisorp II a una temperatura de 77 K.

La muestra fue previamente activada a temperatura de 180°C durante 60 minutos. Las áreas superficiales fueron determinadas utilizando el modelo BET. (Ver anexo I)

2.5 Pruebas de captura de CO_2

La captura de CO_2 en condiciones anhidras se desarrolló en la termobalanza Q500HR (TA Instruments). Previamente, se llevó a cabo una activación de la muestra hasta una temperatura de 180°C durante 60 minutos, con el fin de remover el solvente que se encuentra ocluido dentro del material InOF-1 . Después, se realizó el enfriamiento a 30°C , 40°C y 50°C , para finalmente realizar el cambio en el gas de N_2 a CO_2 , con el fin de

observar un cambio en el peso del material InOF-1. Cada una de las activaciones y pruebas de captura de CO₂ se efectuaron bajo un flujo de 60 mL/min de N₂ y CO₂ (Praxair, grado 3.0), manteniéndose constante durante todo el estudio.

La captura de CO₂ en condiciones de humedad se efectuó en la termobalanza Q5000HR. Previamente, se llevó a cabo una activación hasta una temperatura de 180 °C durante 60 minutos en la termobalanza Q500HR, con fin de remover el solvente que se encuentre ocluido dentro del material InOF-1. Después, se realizó el enfriamiento a temperatura ambiente para posteriormente realizar un trasvase del material InOF-1 de la termobalanza Q-500HR a la termobalanza Q-5000HR. Nuevamente, se realizó una activación hasta una temperatura de 70 °C durante 15 minutos en la termobalanza Q5000HR. Finalizado el tiempo, se realizó el enfriamiento a 30 °C, 40 °C y 50 °C, para posteriormente realizar dos tipos de isotermas, estas son:

1. En el primer tipo de isoterma se mantuvo el flujo de N₂ bajo una humedad relativa de 20 % y 40 %.
2. En el segundo tipo de isoterma se realizó un cambio de gas de N₂ a CO₂ bajo una humedad relativa de 20 % y 40 %.

Cada una de las activaciones y pruebas de captura de CO₂ se efectuaron bajo un flujo de 60 mL/min de N₂ y CO₂ (Praxair, grado 3.0), manteniéndose constante durante todo el estudio.

Además, con el fin de corroborar la estabilidad del material InOF-1 usado en las pruebas de captura de CO₂ se realizaron experimentos de difracción de rayos X de polvos, comparando las señales de los difractogramas con las señales calculadas a partir de la resolución estructural del material InOF-1 reportada por el grupo de Qian *et al.*¹²⁶

Capítulo III. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de distintas técnicas utilizadas para llevar a cabo la caracterización del material InOF-1.

Por otro lado, se realiza el análisis de los resultados obtenidos en el proceso de captura de CO₂ a distintas condiciones de temperatura y humedad, proponiéndose las mejores condiciones para realizar dicha adsorción.

3.1 Caracterización del InOF-1

3.1.1 Difracción de rayos X de polvos

La figura 17 muestra el patrón de difracción obtenido en el laboratorio para la muestra del InOF-1, el cual concuerda con la estructura reportada por el grupo de Hong y colaboradores¹²⁶ correspondiente a la fase del InOF-1 con estructura hexagonal. Este arreglo cristalino tiene una base binuclear de [In₂(μ₂-OH)] en bloques, está constituido con un ligante flexible de (BPTC)⁴⁻ y tiene un grupo funcional hidroxilo (μ₂-OH)¹²⁶, siendo este último grupo el más interesante para el estudio de captura de CO₂, debido a las interacciones que pueden existir con las moléculas de CO₂ (dipolo- dipolo inducido) y con las del H₂O (puentes de hidrógeno)¹²⁵. En el difractograma calculado, el pico más intenso corresponde a la difracción de planos (110), reside la mayor densidad electrónica debida al metal In³⁺ (figura 17).

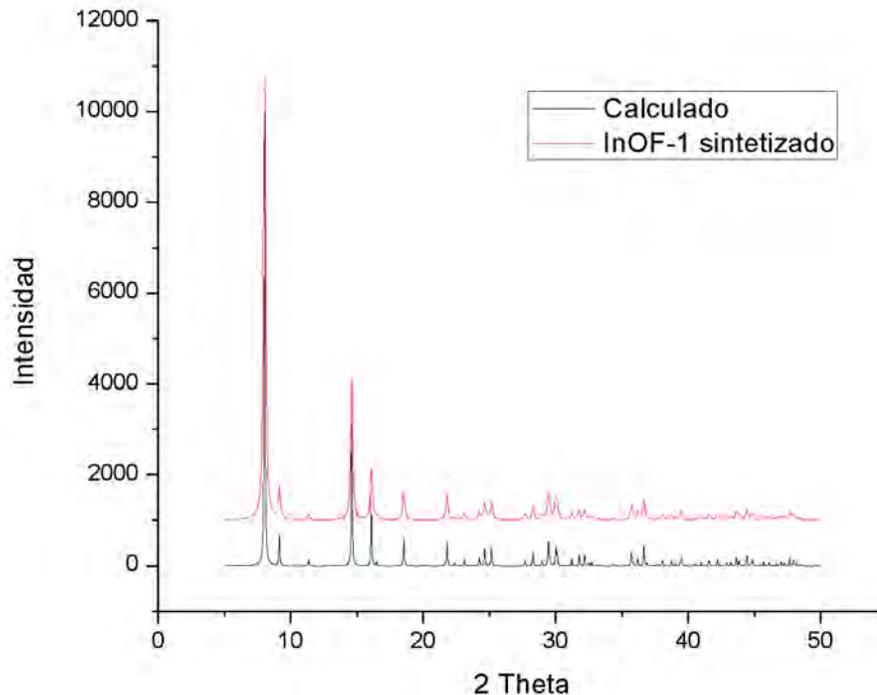


Figura 17. Difractograma de rayos X correspondiente a la muestra InOF-1 sintetizada y calculada por el grupo de Hong y colaboradores¹²⁶.

3.1.2 Adsorción de N₂

Los resultados de este análisis muestran una isoterma tipo I (Figura 18) para la muestra estudiada, la cual es característica para procesos de adsorción de compuestos microporosos, ya que muestra el llenado de los microporos a presiones relativamente muy bajas hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por una monocapa, ésta es característica para procesos de adsorción en MOFs. El estudio para determinar su área superficial específica queda perfectamente definido por el modelo de BET. El área superficial específica obtenida mediante este modelo es de 1060 m²·g⁻¹ (ver anexo I). Esta área es muy importante para los procesos de captura de CO₂ en MOFs, pero no siempre representa un valor determinante para concluir si es un buen adsorbente.

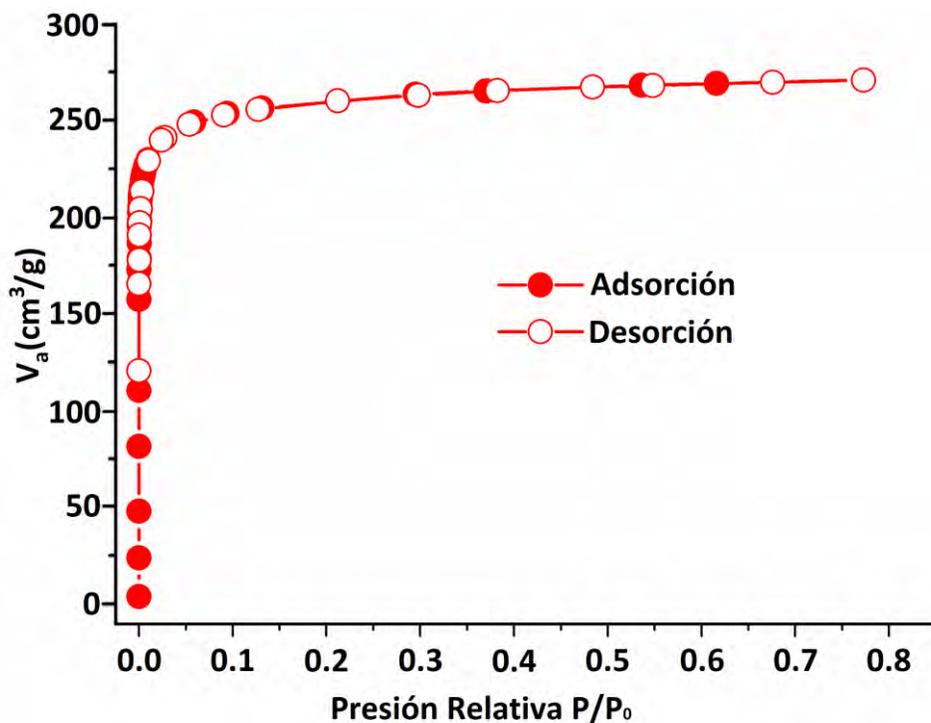


Figura 18. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ de las muestra de InOF-1 sintetizada.

3.1.3 Análisis térmico

Se realizó el análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) al InOF-1, los resultados se muestran en la Figura 19. El termograma del InOF-1 se realizó de 30 °C a 700 °C bajo flujo de nitrógeno a una rampa de 10 °C·min⁻¹. Existen cambios significativos al inicio del termograma, los cuales pueden ser asociados al solvente que se encuentra ocluido dentro del poro, debido a que una vez realizada la síntesis del material fue sumergido en acetona con el fin de remover el DMF, el cambio observado puede estar asociado a la acetona ocluida dentro del poro.

Otro cambio significativo ocurrió alrededor de los 470 °C, ésta es a la temperatura que sufre una descomposición del material InOF-1. El resultado es consistente de acuerdo con la temperatura de descomposición reportada el grupo de Hong y colaboradores¹²⁶.

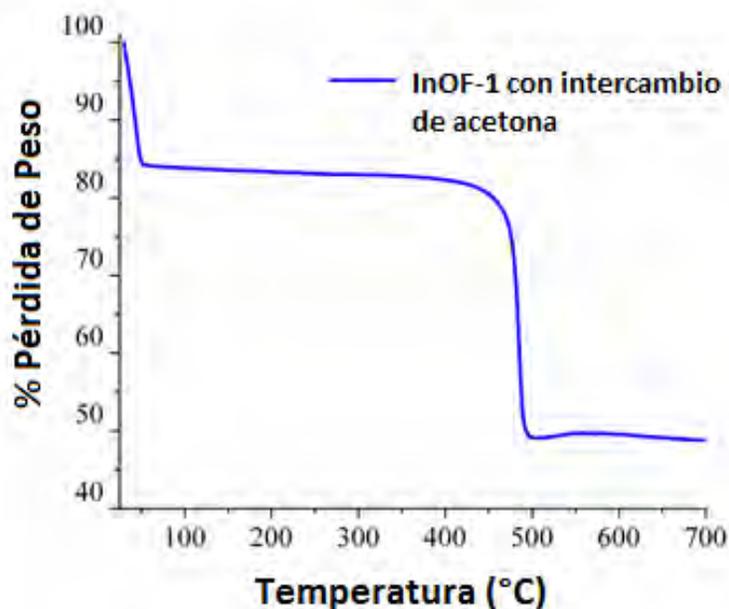


Figura 19. Termograma de InOF-1 con intercambio de acetona.

Debido a la similitud entre las propiedades determinadas del producto de la síntesis mencionada anteriormente y aquellas reportadas en la literatura, se concluye que el producto de la reacción corresponde al material InOF-1.

3.2 Captura de CO₂

En la figura 20 se observan los experimentos llevados a cabo en el material InOF-1 a varias temperaturas (30 °C, 40 °C y 50 °C) bajo un flujo de CO₂ con 60 mL/min constante durante todo el estudio. Previamente se llevó a cabo una activación del material a una temperatura de 180 °C bajo un flujo de N₂ con 60 mL/min.

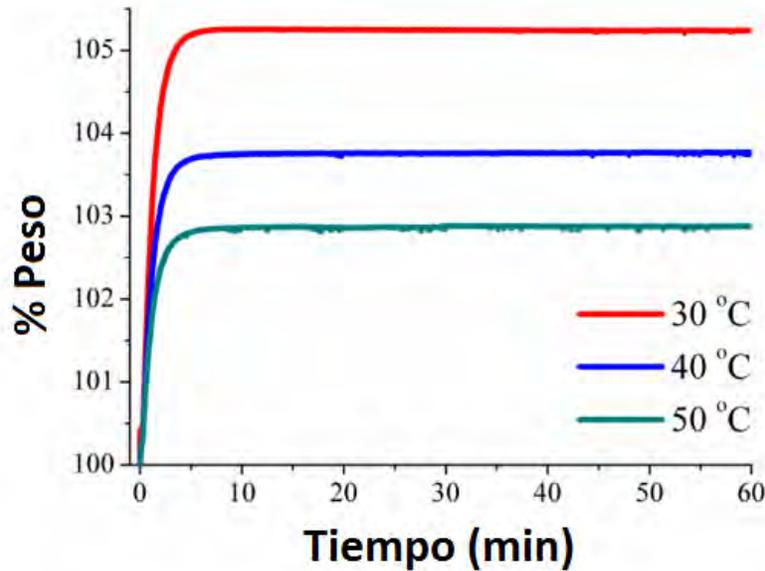


Figura 20. Pruebas de captura de CO₂ en condiciones anhidras en el material InOF-1 a diferentes temperaturas 30 °C, 40 °C y 50 °C.

A 30 °C se obtuvo la mayor cantidad de captura de CO₂. Esta cantidad es aproximadamente de 5.24 % en peso, la captura se obtuvo en los primeros 5 minutos y se mantuvo constante durante todo el experimento (60 minutos). La rápida adsorción en un inicio pudo ser debida al área superficial del sorbente, el cual es responsable de la interacción con el CO₂. Con el tiempo la captura disminuye debido a la reducción de los sitios donde el CO₂ pueda llegar a ser capturado. Además, Li *et al.* sugiere que en un comienzo, una rápida adsorción es debida a la superficie externa del adsorbente, seguida por un proceso de difusión interno más lento¹²⁷. En 40 °C se observa una disminución en la captura de CO₂, aproximadamente es de 3.77 %. En 50 °C se observa la menor cantidad de captura de CO₂ en los experimentos realizados, aproximadamente es de 2.88 %.

Hay una menor captura a medida que la temperatura aumenta, esto puede explicarse debido a que la energía cinética de las moléculas aumenta y por lo tanto su captura es más difícil. Éste es un fenómeno muy recurrente en este tipo de materiales ya que el CO₂ es adsorbido por medio de un proceso de fisorción¹²⁸.

Debido a la escasa información que existe de estos materiales en capturas cinéticas, no es posible realizar una comparación bajo las mismas condiciones, sin embargo, las condiciones en las cuales se realiza la captura de CO₂ se asemejan a aquellas que se tienen en gases de post-combustión¹⁶.

El grupo de investigación de M. Schröder analizó experimental-computacionalmente un material isoestructural al InOF-1; el NOTT-300 que tiene un centro metálico de Al(III). Identificó que el proceso ocurre a través de la adsorción de las moléculas de CO₂ sobre los grupos hidroxilo que conectan a los iones metálicos. La captura de CO₂ sobre otros sitios es menor, debido a las interacciones débiles que puedan llegar a generar¹¹⁶. De tal manera que esta información puede ser razonablemente extrapolada para explicar los sitios en los que ocurre la captura de CO₂ en el material InOF-1 en condiciones anhidras.

Además, con el fin de corroborar que el material InOF-1 preservara su estructura cristalina debido a las pruebas de captura de CO₂ en condiciones anhidras, se realizaron experimentos de rayos X de polvos como se muestra en la figura 21.

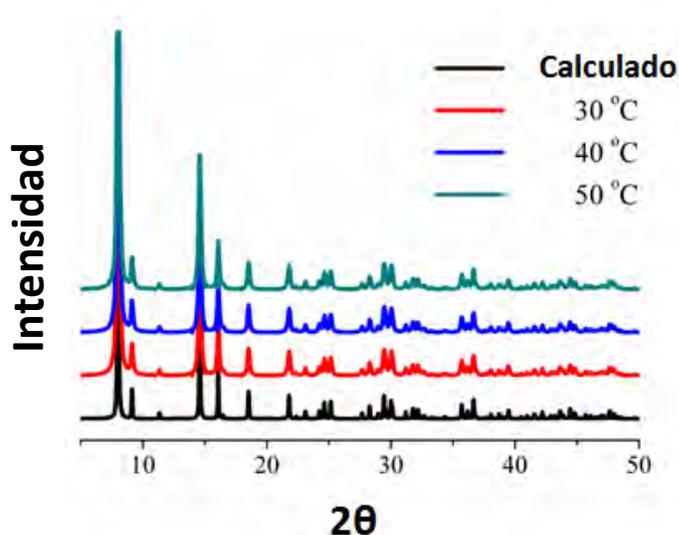


Figura 21. Diffractogramas de rayos X de InOF-1 después de realizarse las pruebas de captura de CO₂ en condiciones anhidras.

Las señales de los difractogramas del material InOF-1 utilizado en las pruebas de captura de CO₂ en condiciones anhídras y las realizadas por el grupo de Qian *et al.*¹²⁶ coinciden, preservándose la estructura cristalina.

Investigaciones acerca del efecto que tienen los disolventes sobre los MOFs en captura de CO₂ es escasa, debido a esto es que no existen suficientes resultados experimentales para comparar lo que emerge de este trabajo. Como se mencionó, Llewellyn y colaboradores¹²¹ analizaron los efectos que tiene la humedad sobre la captura de CO₂. Se encontró que a 40 % de humedad relativa hay un incremento en la captura de CO₂. De igual manera, Ibarra y colaboradores encontraron un aumento en la captura de CO₂ bajo la misma humedad relativa¹²⁹.

Motivados por los resultados reportados en el material NOTT-400¹²⁹, el cual es isoestructural al material InOF-1, se tomó la decisión de comenzar el estudio de captura bajo las mismas condiciones de humedad relativa.

La captura de CO₂ en presencia de agua se realizó en una termobalanza Q5000HR (TA Instruments). Las muestras fueron previamente activadas a una temperatura de 180 °C bajo un flujo de N₂ con 60 mL/min en una termobalanza, como previamente se explicó. En la figura 22 se observan dos isotermas llevadas a cabo en presencia de humedad relativa de 40 % a 30 °C, una se realizó bajo un flujo de CO₂ con 60 mL/min y la otra bajo un flujo de N₂ con 60 mL/min ambos constantes durante todo el estudio.

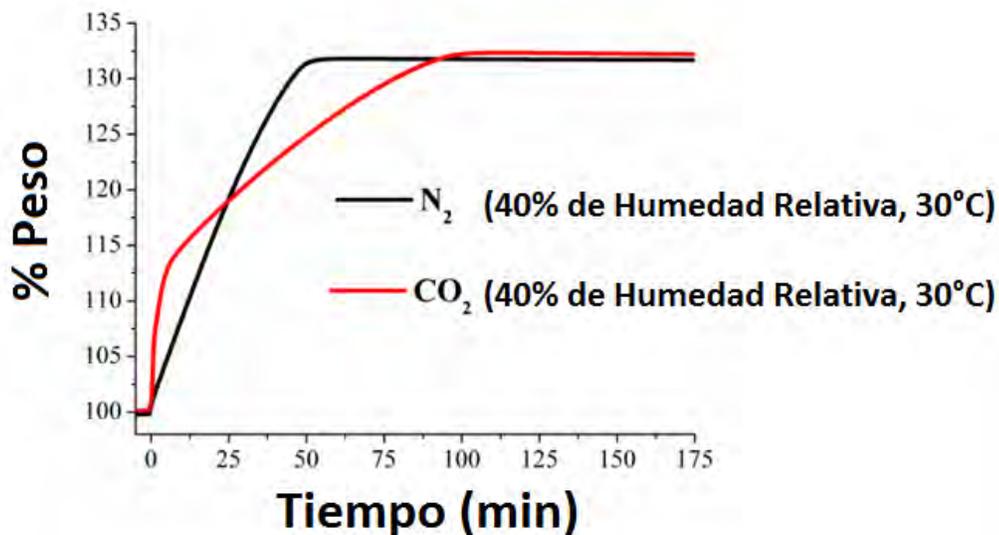


Figura 22. Pruebas de captura de CO₂ con 40 % de Humedad Relativa a 30 °C en InOF-1.

En la figura 22 se observa que el porcentaje en peso de CO₂ y agua adsorbida, y N₂ y agua, es prácticamente la misma ganancia, debido a esto no es posible apreciar una diferencia en ambas isothermas. Ya que, el material InOF-1 no captura N₂ a temperatura ambiente (como posteriormente se discutirá), el porcentaje en peso ganado por el material en ambas isothermas es debido al agua adsorbida, dando como resultado una captura de CO₂ prácticamente nula.

Este resultado es menor en comparación al obtenido anteriormente en condiciones anhidras a 30 °C (5.24 %). Igualmente se realizó el experimento a 40 °C y 50 °C con una humedad relativa de 40 % como se muestra en la figura 23 y 24. Se observa relativamente el mismo comportamiento que a 30 °C.

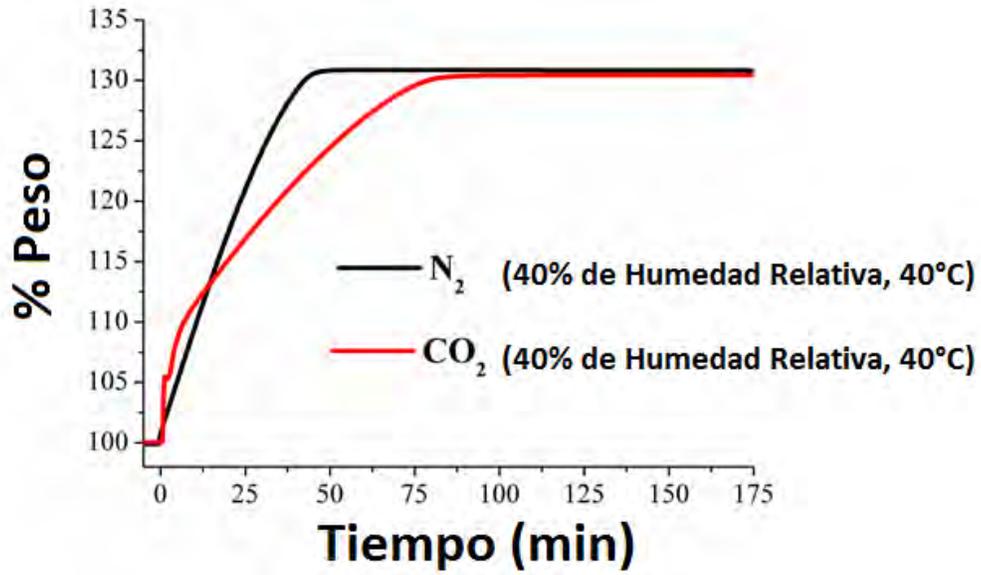


Figura 23. Pruebas de captura de CO₂ con 40 % de Humedad Relativa a 40 °C en InOF-1.

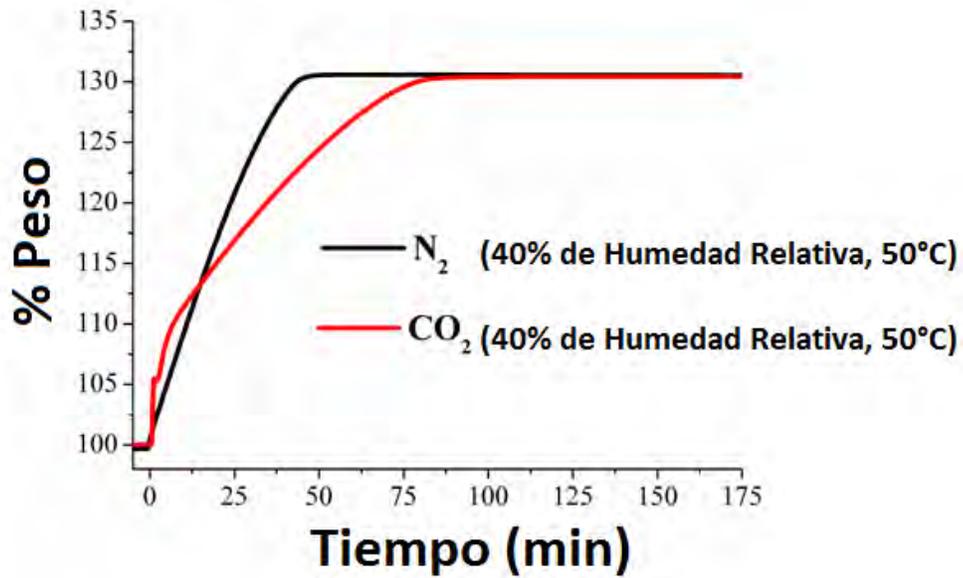


Figura 24. Pruebas de captura de CO₂ con 40 % de Humedad Relativa a 50 °C en InOF-1.

De igual manera, con el fin de corroborar que el material InOF-1 preservara su estructura cristalina debido a las pruebas de captura de CO₂ en condiciones de humedad relativa, se realizaron experimentos de rayos X de polvos como se muestra en la figura 25.

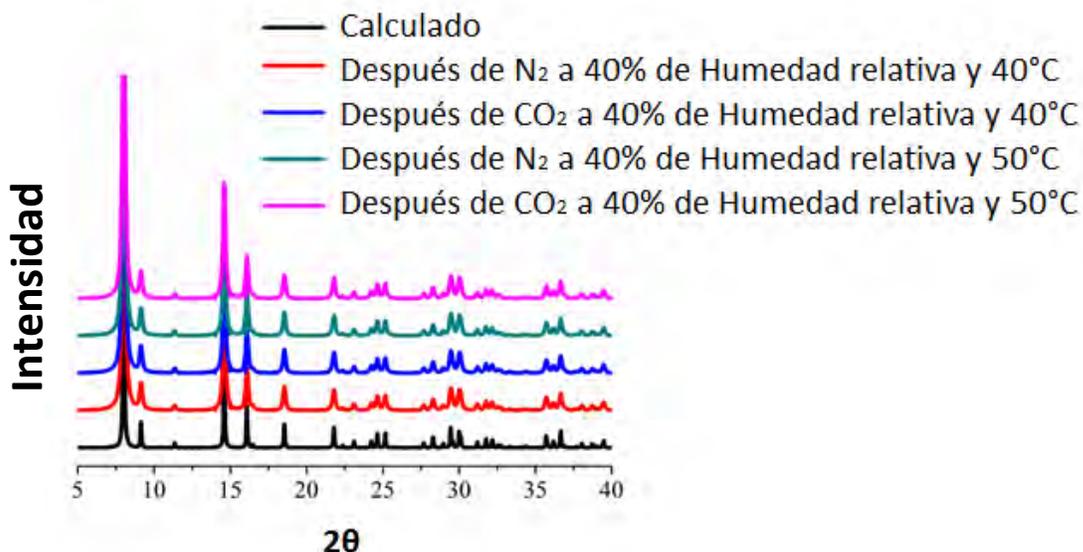


Figura 25. Difractogramas de rayos X de InOF-1 después de realizarse las pruebas de captura de CO₂ en presencia de agua.

Las señales de los difractogramas del material InOF-1 utilizado en las pruebas de captura de CO₂ en condiciones humedad relativa y las realizadas por el grupo de Qian *et al.*¹²⁶ coinciden, preservándose la estructura cristalina.

En el material InOF-1 no se observaron los mismos resultados que los previamente reportados para la MIL-100 (Fe) (10.5 % de captura de CO₂ en peso a 30°C bajo una humedad relativa de 40 %)¹²¹. Esto podría atribuirse a que el diámetro del poro en InOF-1 es de 7.6 Å, relativamente menor en comparación con la MIL-100 (Fe)¹³⁰, la cual tiene dos tipos de aberturas en el diámetro del poro y son de 25 Å y 29 Å, por lo tanto pudo ocasionar que en el InOF-1 bajo una humedad de 40 % se haya saturado con agua y no hubiese permitido la captura de CO₂ que se esperaría.

Para corroborar lo antes dicho se realizó otro experimento a 20% de humedad relativa a 30°C como se muestra en la figura 26.

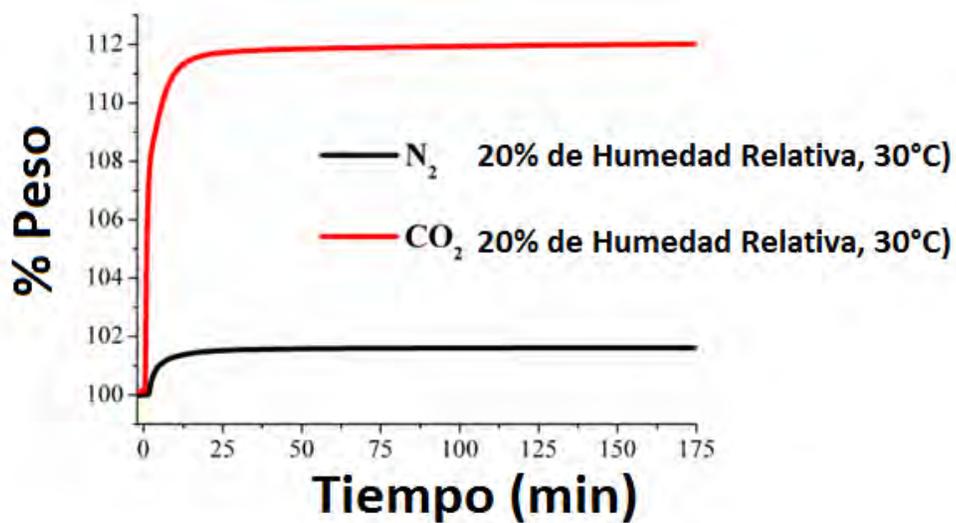


Figura 26. Pruebas de captura de CO₂ con 20 % de Humedad Relativa a 30 °C en InOF-1.

En las isotermas existe una diferencia en la ganancia en el porcentaje en peso y es mayor la que posee el flujo de CO₂ y humedad a diferencia de la que tiene un flujo de N₂ y humedad. Este fenómeno puede ser debido a que, a temperatura ambiente no se lleve a cabo la captura de N₂ (antes mencionado), ya que debido a las propiedades de esta, es posible que no genere ningún tipo de interacción que propicie la captura¹³¹. Para corroborar esto, en una termobalanza se le realizó a una muestra una isoterma a 30 °C bajo un flujo de N₂ con 60 mL/min constante durante todo el estudio, la muestra fue previamente activada a una temperatura de 180 °C. Los resultados de la isoterma fueron que la muestra captura únicamente el 0.01 % en peso, lo cual corrobora lo antes supuesto. Además, esto ha sido reportado en múltiples ocasiones en la literatura^{16,132-136}.

Por lo tanto la ganancia en peso en la isoterma que posee un flujo de N₂ y agua es debida solamente a esta última.

Gracias a este resultado es posible determinar el porcentaje en peso de agua que el material captura y por consiguiente, es posible determinar la cantidad de CO₂ capturada en la isoterma que tiene un flujo de CO₂ y agua. En conclusión, la diferencia en el porcentaje en peso en ambas isotermas (cuando se encuentra en el equilibrio) nos dará el porcentaje de CO₂ que el InOF-1 capturó en presencia de agua.

Es evidente que la cantidad de CO₂ adsorbida a 20 % de humedad relativa mejora notablemente, esto puede deberse a que no se satura el material con agua y por lo tanto permite que obtenga un mayor porcentaje de captura de CO₂. La cantidad capturada que se observa en la figura 26 es aproximadamente 11 % en peso, la cual es mayor aún que la que se realizó sin presencia de humedad (5.24%), esta mejora se explica debido a que el agua ayuda a las moléculas de CO₂ a difundirse dentro del material. Además, las moléculas de agua capturadas podrían generar una especie de confinamiento en las moléculas de CO₂, ayudando con eso a mejorar la captura en condiciones de humedad¹²². Walton *et al.* propuso que los grupos hidroxilo (grupo funcional que conforman la estructura del InOF-1) pueden actuar como sitios de captura de las moléculas de agua, con lo cual permite que el efecto de confinamiento (antes mencionado) ocurra más eficientemente¹³⁷. De la misma manera, Álvarez *et al.* encontró un efecto similar en un material isoestructural al material InOF-1, el material NOTT-400 con centro metálico de Sc(III), el cual tiene un diámetro de poro de 8.1 Å. Bajo una humedad relativa de 20 %, se encontró una captura de aproximadamente 10.2 % en peso, confirmandose la importancia de la humedad para procesos de captura¹³⁸.

Para corroborar que el material puede ser reutilizado con el mismo fin, se realizaron pruebas de ciclos de estabilidad durante 11 ciclos. Para esto se realizó una activación del InOF-1 a 180°C bajo un flujo de N₂ con 60 mL/min constante durante todo el estudio y posteriormente fue expuesta a una humedad relativa de 20% a 30 °C bajo un flujo de CO₂ con 60 mL/min constante durante todo el estudio. Las corridas se dejaron durante 20 minutos y se repitió 10 veces. El promedio de captura de CO₂ durante los ciclos fue de 11.02%, En la figura 27 se muestra el experimento hecho por 10 ciclos.

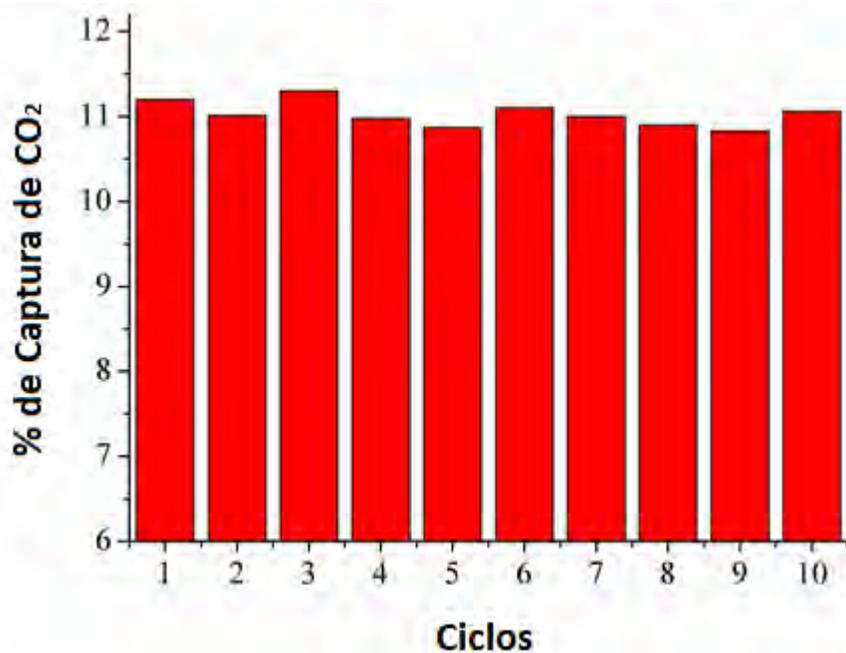


Figura 27. Pruebas de captura de CO₂ durante 10 ciclos con 20 % de Humedad Relativa a 30 °C en InOF-1.

Con el fin de corroborar que el material InOF-1 preservara su estructura cristalina debido a los ciclos de captura de CO₂ en condiciones humedad relativa, se realizaron experimentos de rayos X de polvos como se muestra en la figura 28.

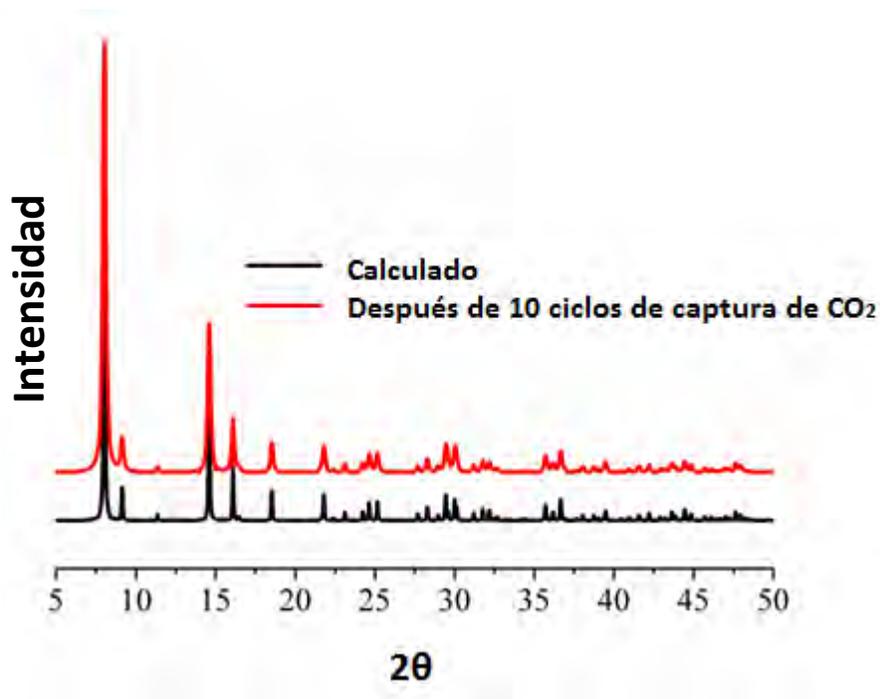


Figura 28. Difractograma de rayos X de InOF-1 después de realizase 10 ciclos de captura de CO₂ en presencia de agua.

Las señales de los difractogramas del material InOF-1 utilizado en los ciclos de captura de CO₂ en condiciones humedad relativa y las realizadas por el grupo de Qian *et al.*¹²⁶ coinciden, preservándose la estructura cristalina. Con esto se corroboró que el material puede ser utilizado múltiples ocasiones y por lo tanto es un buen prospecto en su uso para la captura de CO₂ en condiciones húmedas.

Se realizaron dos pruebas más el material InOF-1 a temperaturas de 40°C y 50°C con un humedad de 20% como de observa en la figuras 29 y 30.

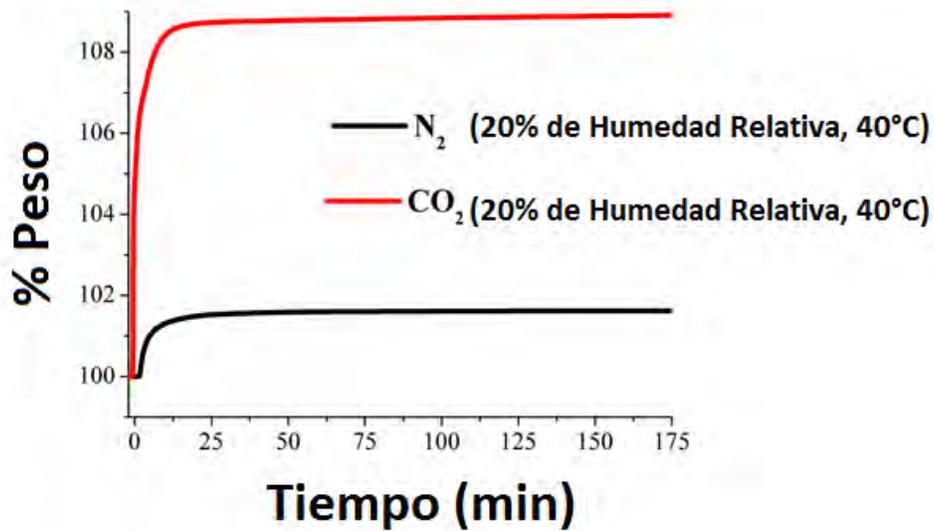


Figura 29. Pruebas de captura de CO₂ con 20 % de Humedad Relativa a 40 °C en InOF-1.

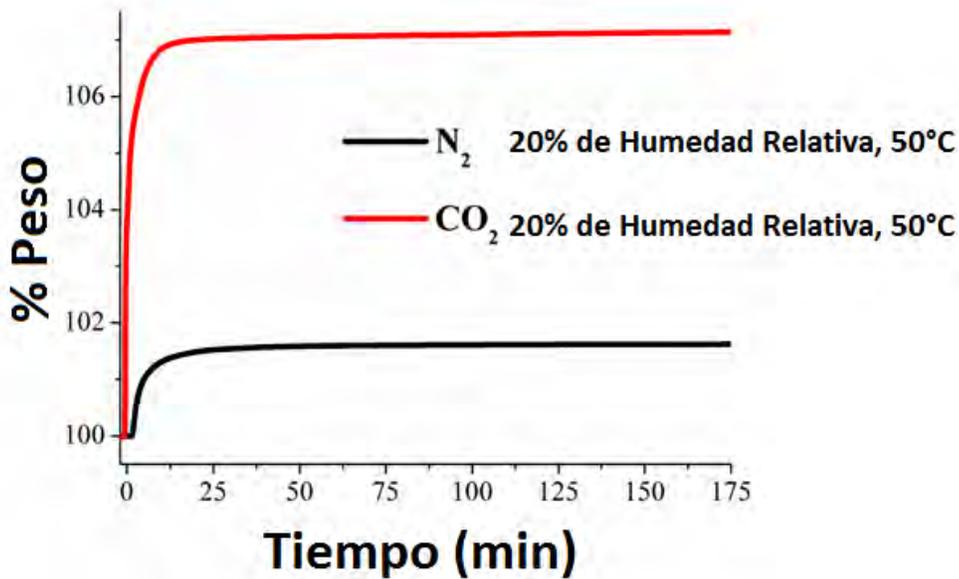


Figura 30. Pruebas de captura de CO₂ con 20 % de Humedad Relativa a 50 °C en InOF-1.

Como era de esperarse, la captura a 40 °C (~8 % en peso) y 50 °C (~6 % en peso) fue menor. Independientemente de que la captura fuera menor que a 30 °C, la diferencia

sigue siendo mayor que en condiciones en donde no hay presencia de agua (3.77 % a 40 °C y 2.88 % a 50 °C). Esto puede explicarse debido a los efectos antes mencionados.

Por último, se realizaron experimento a 10 % de Humedad relativa como se observa en la Figura 31.

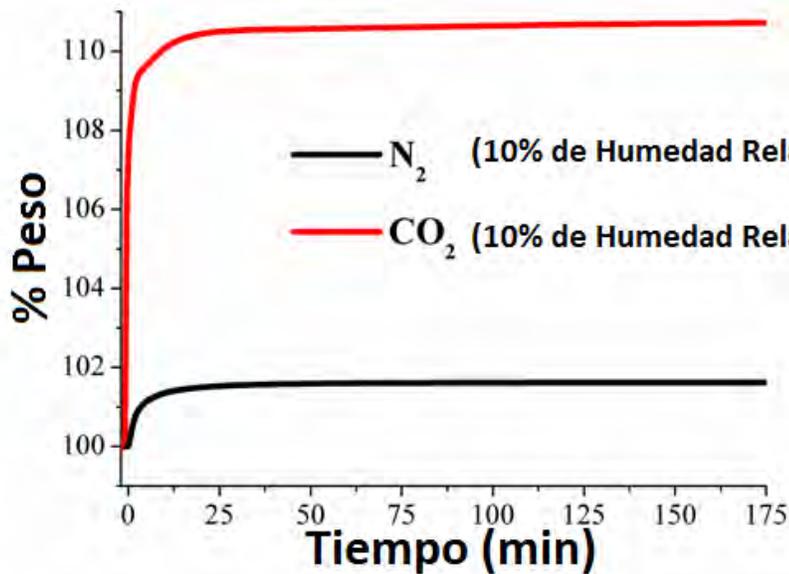


Figura 31. Pruebas de captura de CO₂ con 10 % de Humedad Relativa a 30 °C en InOF-1.

A 10 % de humedad relativa no existe mucho cambio en comparación con 20 % de humedad relativa, sin embargo, se observa una disminución de 1 %. El porcentaje de captura fue de aproximadamente 10 %, es por esto que a medida que disminuya más la humedad relativa, se espera un menor porcentaje de captura. Con esto corroboramos la importancia de buscar las condiciones óptimas de captura.

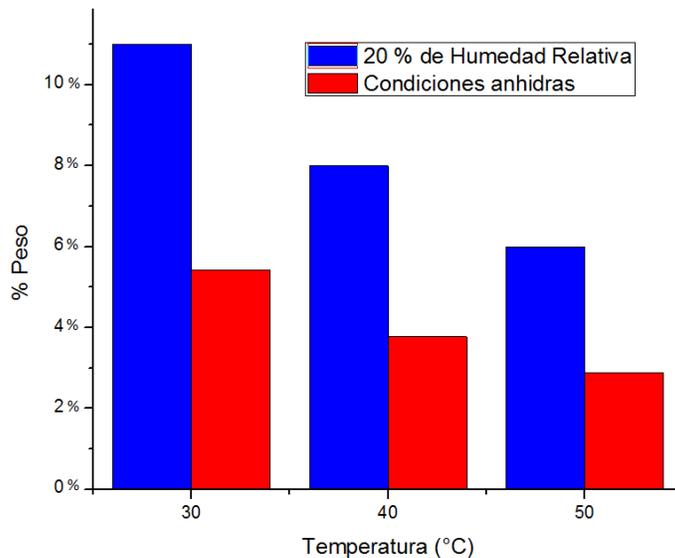


Figura 32. Comparación de captura en el material InOF-1 en condiciones anhidras y de humedad relativa (20%) a diferentes temperaturas.

En la figura 32 se observa un resumen de los porcentajes capturados con respecto a la temperatura. La pendiente en condiciones húmedas es mayor, que la de condiciones anhidras, esto puede deberse a que hay una menor captura de agua a altas temperaturas y esto provoque que el efecto de confinamiento sea menor provocando que la captura de CO₂ sea menor. Sin embargo, el material InOF-1 continúa capturando mayor CO₂ en condiciones de humedad, en comparación con la que tiene condiciones anhidras, esto es muy importante para flujos más realistas.

Capítulo IV. Conclusiones

El material InOF-1 fue sintetizado exitosamente mediante una técnica solvotermal. Resultó ser estable a la presencia de agua, esto fue confirmado gracias a experimentos de difracción de rayos X de polvos como previamente fue reportado¹²⁶. Esta estabilidad química se atribuye a los siguientes factores: alto número de oxidación del ion In^{3+} , alto número de coordinación del metal y a la fuerza del enlace metal-ligante que no permite que no se lleve a cabo una hidrólisis, evitando que la estructura colapse.

La capacidad de captura del CO_2 en InOF-1 se evaluó a 30 °C, 40 °C y 50 °C, dando como resultado una mejor captura a 30 °C, aproximadamente de 5.42% en peso, lo cual fue demostrado experimentalmente por isothermas de adsorción. A 40 y a 50 °C la captura de CO_2 fue menor e igual a 3.77 % y 2.88 % en peso, respectivamente.

El InOF-1 presentó una buena capacidad de captura en presencia de agua, observándose un incremento en condiciones de humedad. Encontrar las mejores condiciones de humedad relativa en el material es importante, con el fin de obtener los mejores resultados en la captura de CO_2 . Para esto se realizaron isothermas a diferentes porcentajes de humedad relativa (40 %, 20 % y 10 %) a diferentes temperaturas (30 °C, 40 °C y 50 °C), encontrando que a 20 % de humedad relativa y 30 °C se logra un mayor porcentaje de captura, aproximadamente 11 %. La mejora es significativa en comparación con el material en condiciones anhidras.

Además, se observó una mejora en la capacidad de captura de CO_2 en condiciones de humedad a diferentes temperaturas (40 °C y 50 °C). Esto es importante enfatizar ya que el material captura en condiciones de humedad y temperaturas relativamente altas, que son las condiciones que se pretende alcanzar para poderse utilizar en un flujo de post-combustión real.

Capítulo V. Bibliografía

1. Barbier, E. B. The global greenhouse effect. *Nat. Resour. Forum* **13**, 20–32 (1989).
2. Ippc. Cambio climático 2001: Informe de síntesis / Impactos, adaptación y vulnerabilidad. *Cambio Climático 2001 Inf. síntesis* 3–92 (2001).
3. Treut, Le., Somerville, R., Cubasch, U., Ding, Y., Mauritzen, C., Mokssit, A., Peterson, T., Prather, M., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K. B., Tignor, M. Historical Overview of Climate Change Science. *Earth Chapter* **1**, 93–127 (2007).
4. Science, T. & Cliange, C. *Second Assessment Report (SAR) - IPCC. Cambridge University press* (1995).
5. United Nations Environment Programme. *Session, 19th Council, Governing*, <<http://www.unep.org/Documents.multilingual/Default.asp?DocumentID=96&ArticleID=1458&l=en>>
6. Protocolo de kyoto de la convención marco de las naciones unidas sobre el cambio climático. *Nac. Unidas* **61702**, 20 (1998).
7. Martínez, J. & Fernández, A. *México y la participación de países en desarrollo en el régimen climático. Cambio climático: una visión desde México* (2004).
8. Bernstein, L. et al. *Climate Change 2007 Synthesis Report The Core Writing Team Rajendra K. Pachauri Andy Reisinger Synthesis Report Chairman Head, Technical Support Unit IPCC IPCC Synthesis Report, IPCC Core Writing Team Technical Support Unit for the Synthesis Report. Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team IPCC* (2007).
9. Community, E., Zealand, N., Federation, R. & Kingdom, U. Recent trends in world CO2 emissions from fuel combustion. *Int. Energy Agency* **1**, 10–32 (2015).
10. Conti, J. *International Energy Outlook*. (U.S. Energy Information Administration, 2014).
11. Botzen, W. J. W., Gowdy, J. M. & van den Bergh, J. C. J. M. Cumulative CO2 emissions: shifting international responsibilities for climate debt. *Clim. Policy* **8**, 569–576 (2008).
12. Semarnat- Ine. *México Cuarta Comunicación Nacional ante la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático*. (2009).
13. Paredes, G. M. Guía de Usuario nacional de registro de emisiones, compuestos y gases de efecto invernadero. (2015).
14. Ilea J. CO2 Emission from fuel combustion highlights. *Int. Energy Agency* **1**, 30–59 (2015).
15. Forero, C. R. Combustión de gas con captura de CO2 mediante transportadores sólidos de oxígeno basados en CuO. *Tesis Dr.* 152 (2011). <[http://digital.csic.es/bitstream/10261/34877/3/\(ICB\)Tesis Carmen Rosa Forero 2011.pdf](http://digital.csic.es/bitstream/10261/34877/3/(ICB)Tesis Carmen Rosa Forero 2011.pdf)>
16. Sumida, K. et al. Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks. *Chem. Rev.* **112**, 724–781 (2012).
17. Kanniche, M. et al. Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO2 capture. *Appl. Therm. Eng.* **30**, 53–62 (2010).
18. Granite, E. J. & Pennline, H. W. Photochemical removal of mercury from flue gas. *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**, 5470–5476 (2002).
19. Rao, A. B. & Rubin, E. S. A Technical, Economic, and Environmental Assessment of Amine-Based CO2 Capture Technology for Power Plant Greenhouse Gas Control. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 4467–4475 (2002).
20. Plaza, M. G., Pevida, C., Arenillas, a., Rubiera, F. & Pis, J. J. CO2 capture by adsorption with nitrogen enriched carbons. *Fuel* **86**, 2204–2212 (2007).
21. Rochelle, G. T. Amine scrubbing for CO2 capture. *Science* **325**, 1652–1654 (2009).
22. Chiu, L. F. & Li, M. H. Heat capacity of alkanolamine aqueous solutions. *J. Chem. Eng. Data* **44**, 1396–1401 (1999).
23. Mason, J. A., Sumida, K., Herm, Z. R., Krishna, R. & Long, J. R. Evaluating metal-organic frameworks for post-combustion carbon dioxide capture via temperature swing adsorption. *Energy Environ. Sci.* **4**, 3030 (2011).

24. Wang, J. *et al.* Recent advances in solid sorbents for CO₂ capture and new development trends. *Energy Environ. Sci.* **7**, 3478–3518 (2014).
25. Abanades, J. C. The maximum capture efficiency of CO₂ using a carbonation / calcination cycle of CaO / CaCO₃. *Chem. Eng. J.* **90**, 303–306 (2002).
26. Green facts. Tecnologías de captura y almacenamiento. (2005). <<http://www.greenfacts.org/es/captura-almacenamiento-co2/l-2/l-1-secuestro-carbono.htm>>
27. D'Alessandro, D. M., Smit, B. & Long, J. R. Carbon dioxide capture: Prospects for new materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 6058–6082 (2010).
28. Phan, A. *et al.* Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks. *Acc. Chem. Res.* **43**, 58–67 (2010).
29. White, R. J., Budarin, V., Luque, R., Clark, J. H. & Macquarrie, D. J. Tuneable porous carbonaceous materials from renewable resources. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 3401–3418 (2009).
30. Yaghi, O. M. *et al.* Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature* **423**, 705–714 (2003).
31. Ghoufi, a. *et al.* Adsorption of CO₂, CH₄ and their binary mixture in Faujasite NaY: A combination of molecular simulations with gravimetry-manometry and microcalorimetry measurements. *Micropor. Mesopor. Mat.* **119**, 117–128 (2009).
32. Himeno, S., Tomita, T., Suzuki, K. & Yoshida, S. Characterization and selectivity for methane and carbon dioxide adsorption on the all-silica DD3R zeolite. *Micropor. Mesopor. Mat.* **98**, 62–69 (2007).
33. Naveen Konduru, Peter Lindner, and N. M. A.-A. Curbing the Greenhouse Effect by Carbon Dioxide Adsorption with Zeolite 13X. *AIChE J.* **53**, 3137 (2007).
34. Harry M. & Reinoso, F. R. *Activated Carbon.* (Science, Elsevier, 2006).
35. Wahby, A. *et al.* High-surface-area carbon molecular sieves for selective CO₂ adsorption. *ChemSusChem* **3**, 974–981 (2010).
36. Silvestre-Albero, J. *et al.* Ultrahigh CO₂ adsorption capacity on carbon molecular sieves at room temperature. *Chem. Commun. (Camb)*. **47**, 6840–6842 (2011).
37. Casco, M. E., Martínez-Escandell, M., Silvestre-Albero, J. & Rodríguez-Reinoso, F. Effect of the porous structure in carbon materials for CO₂ capture at atmospheric and high-pressure. *Carbon N. Y.* **67**, 230–235 (2014).
38. Drage, T. C. *et al.* Preparation of carbon dioxide adsorbents from the chemical activation of urea-formaldehyde and melamine-formaldehyde resins. *Fuel* **86**, 22–31 (2007).
39. Thote, J. a. *et al.* In situ nitrogen enriched carbon for carbon dioxide capture. *Carbon N. Y.* **48**, 396–402 (2010).
40. Arenillas, A., Rubiera, F., Parra, J. B., Ania, C. O. & Pis, J. J. Surface modification of low cost carbons for their application in the environmental protection. *Appl. Surf. Sci.* **252**, 619–624 (2005).
41. Pevida, C. *et al.* Surface modification of activated carbons for CO₂ capture. *Appl. Surf. Sci.* **254**, 7165–7172 (2008).
42. Davis, M. E. Ordered porous materials for Emerging Applications. *Nature* **417**, 813–821 (2002).
43. IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry: Home. <<http://www.iupac.org/>>
44. Long, J. R. & Yaghi, O. M. The pervasive chemistry of metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1213 (2009).
45. Li, J.-R., Kuppler, R. J. & Zhou, H.-C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1477–1504 (2009).
46. Farrusseng, D. *Metal-Organic Frameworks: Applications from Catalysis to Gas Storage.* (19 JUL 2011, 2011).
47. Corma, A., García, H. & Llabrés i Xamena, F. X. Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **110**, 4606–4655 (2010).
48. Ma, L., Abney, C. & Lin, W. Enantioselective catalysis with homochiral metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1248 (2009).

49. Cohen, S. M. Modifying MOFs: new chemistry, new materials. *Chem. Sci.* **1**, 32 (2010).
50. Xiao, B. *et al.* High-Capacity Hydrogen and Nitric Oxide Adsorption and Storage in a Metal–Organic Framework. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 1203–1209 (2007).
51. McKinlay, A. C. *et al.* BioMOFs: Metal–Organic Frameworks for Biological and Medical Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 6260–6266 (2010).
52. Bonhommeau, S. *et al.* One shot laser pulse induced reversible spin transition in the spin-crossover complex $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$ at room temperature. *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 4069–4073 (2005).
53. Naumov, P., Sakurai, K., Nukui, A. & Tanaka, M. Increased crystal porosity and enhanced gas adsorption by intracolumnar gliding for broadband gas detection. *Chem. Commun.* 347–356 (2007).
54. Zacher, D., Shekhah, O., Wöll, C. & Fischer, R. a. Thin films of metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1418–1429 (2009).
55. Kondo, M., Yoshitomi, T., Seki, K., Matsuzaka, H. & Kitagawa, S. Three-Dimensional Framework with Channeling Cavities for Small Molecules: $[\text{M}_2(4, 4'\text{-bpy})_3(\text{NO}_3)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}]_n (\text{M} = \text{Co, Ni, Zn})$. *Angew. Chem. Int. Ed. English* **36**, 1725–1727 (1997).
56. Fromm, K. M. Coordination Polymers. Design, Analysis and Application. By Stuart R. Batten, Suzanne M. Neville and David R. Turner. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 4890–4891 (2009).
57. Férey, G. Hybrid porous solids: past, present, future. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 191–214 (2008).
58. Maspoch, D., Ruiz-Molina, D. & Veciana, J. Old materials with new tricks: multifunctional open-framework materials. *Chem. Soc. Rev.* **36**, 770–818 (2007).
59. Morris, R. E. & Wheatley, P. S. Gas Storage in Nanoporous Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 4966–4981 (2008).
60. Farrusseng, D., Aguado, S. & Pinel, C. Metal–Organic Frameworks: Opportunities for Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 7502–7513 (2009).
61. Wright, P. a. *Microporous Framework Solids*. (2008). <<https://books.google.com/books?id=IhTGuhnmx18C&pgis=1>>
62. Mueller, U. *et al.* Metal–organic frameworks—prospective industrial applications. *J. Mater. Chem.* **16**, 626–636 (2006).
63. Kitagawa, S., Kitaura, R. & Noro, S. Functional porous coordination polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2334–2375 (2004).
64. Chae, H. K. *et al.* A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals. *Nature* **427**, 523–527 (2004).
65. Rowsell, J. L. C. & Yaghi, O. M. Metal-organic frameworks: A new class of porous materials. *Micropor. Mesopor. Mat.* **73**, 3–14 (2004).
66. Wang, Z., Tanabe, K. K. & Cohen, S. M. Accessing postsynthetic modification in a series of metal-organic frameworks and the influence of framework topology on reactivity. *Inorg. Chem.* **48**, 296–306 (2009).
67. Ockwig, N. W., Delgado-Friedrichs, O., O’Keeffe, M. & Yaghi, O. M. Reticular chemistry: Occurrence and taxonomy of nets and grammar for the design of frameworks. *Acc. Chem. Res.* **38**, 176–182 (2005).
68. Perry IV, J. J., Perman, J. A. & Zaworotko, M. J. Design and synthesis of metal–organic frameworks using metal–organic polyhedra as supermolecular building blocks. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1400–1417 (2009).
69. Baerlocher, C., McCusker, L. & Olson, D. *Atlas of zeolite framework types*. *Sensors* **12**, (2007).
70. Li, H., Eddaoudi, M., O’Keeffe, M. & Yaghi, O. M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature* **402**, 276–279 (1999).
71. Férey, G. *et al.* A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area. *Science* **309**, 2040–2042 (2005).
72. Serre, C. *et al.* Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)-Based Solids: MIL-53 or $\text{Cr III} (\text{OH})\text{-}\{\text{O}_2\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\}\text{-}\{\text{HO}_2\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H}\} \times \text{H}_2\text{O}$ y . *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 13519–13526 (2002).

73. Chui, S. S. Y., Lo, S. M. F., Charmant, J. P. H., Orpen, a G. & Williams, I. D. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$. *Science*. **283**, 1148–1150 (1999).
74. Sue, C., Zhao, Y. & Liu, L. Docking in Metal-Organic Frameworks. 855–860 (2009).
75. Wang, B., Côté, A. P., Furukawa, H., O’Keeffe, M. & Yaghi, O. M. Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs. *Nature* **453**, 207–211 (2008).
76. Yaghi, O. M. High-Throughput Synthesis of Zeolitic *Revision* 939–943 (2008).
77. Yan, Y. *et al.* Metal–Organic Polyhedral Frameworks: High H_2 Adsorption Capacities and Neutron Powder Diffraction Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 4092–4094 (2010).
78. Sculley, J., Yuan, D. & Zhou, H.-C. The current status of hydrogen storage in metal–organic frameworks—updated. *Energy Environ. Sci.* **4**, 2721 (2011).
79. Eddaoudi, M. *et al.* Porous metal-organic polyhedra: 25 Å cuboctahedron constructed from 12 $\text{Cu}_2(\text{CO}_2)_4$ paddle-wheel building blocks [17]. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 4368–4369 (2001).
80. Mulfort, K. L., Farha, O. K., Stern, C. L., Sarjeant, A. a. & Hupp, J. T. Post-synthesis alkoxide formation within metal-organic framework materials: A strategy for incorporating highly coordinatively unsaturated metal ions. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 3866–3868 (2009).
81. Koh, K., Wong-Foy, A. G. & Matzger, A. J. A porous coordination copolymer with over 5000 m^2/g BET surface area. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 4184–4185 (2009).
82. Sumida, K., Hill, M. R., Horike, S., Dailly, A. & Long, J. R. Synthesis and hydrogen storage properties of $\text{Be}_{12}(\text{OH})_{12}(1,3,5\text{-benzenetribenzoate})_4$. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 15120–15121 (2009).
83. Eddaoudi, M. *et al.* Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage. *Science* **295**, 469–472 (2002).
84. Kitagawa, S., Kitaura, R. & Noro, S. Functional Porous Coordination Polymers. *Angew. Chemie Int. Ed.* **43**, 2334–2375 (2004).
85. Tranchemontagne, D. J., Mendoza-Cortés, J. L., O’Keeffe, M. & Yaghi, O. M. Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1257–1283 (2009).
86. Li, H., Eddaoudi, M., O’Keeffe, M. & Yaghi, O. M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature* **402**, 276–279 (1999).
87. Tanabe, K. K. & Cohen, S. M. Postsynthetic modification of metal–organic frameworks—a progress report. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 498–519 (2011).
88. Vimont, A. *et al.* Investigation of acid sites in a zeotypic giant pores chromium(III) carboxylate. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 3218–3227 (2006).
89. Zhou, W., Wu, H. & Yildirim, T. Enhanced H_2 Adsorption in Isostructural Metal - Organic Frameworks with Open Metal Sites : Strong Dependence of the Binding Strength on Metal Ions Enhanced H_2 Adsorption in Isostructural Metal - Organic Frameworks with Open Metal Sites : Strong Dependence. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 15268–15269 (2008).
90. Low, J. J. *et al.* Virtual high throughput screening confirmed experimentally: Porous coordination polymer hydration. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 15834–15842 (2009).
91. Keskin, S., van Heest, T. M. & Sholl, D. S. Can Metal–Organic Framework Materials Play a Useful Role in Large-Scale Carbon Dioxide Separations? *ChemSusChem* **3**, 879–891 (2010).
92. Reviews, C. Water Stability and Adsorption in Metal-Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **114**, 10575–10612 (2014).
93. Center, C. A. T. Choosing an adsorption system for VOC: carbon, zeolite or polymers? (1999). <<http://www.epa.gov/ttn/catc>>
94. Choi, H. J., Dincă, M., Dailly, A. & Long, J. R. Hydrogen storage in water-stable metal–organic frameworks incorporating 1,3- and 1,4-benzenedipyrzolate. *Energy Environ. Sci.* **3**, 117–123 (2010).
95. Colombo, V. *et al.* High thermal and chemical stability in pyrazolate-bridged metal–organic frameworks with exposed metal

- sites. *Chem. Sci.* **2**, 1311–1319 (2011).
96. DeCoste, J. B. *et al.* The effect of water adsorption on the structure of the carboxylate containing metal–organic frameworks Cu-BTC, Mg-MOF-74, and UiO-66. *J. Mater. Chem. A* **1**, 11922 (2013).
 97. Jeremias, F., Lozan, V., Henninger, S. K. & Janiak, C. Programming MOFs for water sorption: amino-functionalized MIL-125 and UiO-66 for heat transformation and heat storage applications. *Dalt. Trans.* **42**, 15967 (2013).
 98. Bon, V., Senkovskyy, V., Senkovska, I. & Kaskel, S. Zr(IV) and Hf(IV) based metal–organic frameworks with reo-topology. *Chem. Commun.* **48**, 8407 (2012).
 99. Bon, V., Senkovska, I., Baburin, I. a & Kaskel, S. Zr and Hf based Metal-Organic Frameworks: Tracking down the polymorphism. *Cryst. Growth Des.* 1231–1237 (2013).
 100. Zhang, W. *et al.* A new metal–organic framework with high stability based on zirconium for sensing small molecules. *Micropor. Mesopor. Mat.* **171**, 118–124 (2013).
 101. Jiang, H. L. *et al.* An exceptionally stable, porphyrinic Zr metal-organic framework exhibiting pH-dependent fluorescence. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 13934–13938 (2013).
 102. Jiang, H. L., Feng, D., Liu, T. F., Li, J. R. & Zhou, H. C. Pore surface engineering with controlled loadings of functional groups via click chemistry in highly stable metal-organic frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 14690–14693 (2012).
 103. Feng, D. *et al.* Zirconium-Metalloporphyrin PCN-222: Mesoporous Metal–Organic Frameworks with Ultrahigh Stability as Biomimetic Catalysts. *Angew. Chemie Int. Ed.* **51**, 10307–10310 (2012).
 104. Morris, W. *et al.* Synthesis, Structure, and Metalation of Two New Highly Porous Zirconium Metal–Organic Frameworks. *Inorg. Chem.* **51**, 6443–6445 (2012).
 105. Pearson, G. Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3533–3539 (1963).
 106. Taylor, J. M., Vaidhyanathan, R., Iremonger, S. S. & Shimizu, G. K. H. Enhancing water stability of metal-organic frameworks via phosphonate monoester linkers. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 14338–14340 (2012).
 107. Wu, T. *et al.* Enhancing the stability of metal-organic frameworks in humid air by incorporating water repellent functional groups. *Chem. Commun. (Camb)*. **46**, 6120–6122 (2010).
 108. Nguyen, J. G. & Cohen, S. M. Moisture-resistant and superhydrophobic metal-organic frameworks obtained via postsynthetic modification. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 4560–4561 (2010).
 109. Chen, T.-H., Popov, I., Zenasni, O., Daugulis, O. & Miljanić, O. Š. Superhydrophobic perfluorinated metal-organic frameworks. *Chem. Commun.* **49**, 6846–6848 (2013).
 110. Zhang, J. P. & Chen, X. M. Exceptional framework flexibility and sorption behavior of a multifunctional porous cuprous triazolate framework. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6010–6017 (2008).
 111. Li, T. *et al.* Systematic modulation and enhancement of CO₂ : N₂ selectivity and water stability in an isoreticular series of bio-MOF-11 analogues. *Chem. Sci.* **4**, 1746–1755 (2013).
 112. Makal, T. a., Wang, X. & Zhou, H. C. Tuning the moisture and thermal stability of metal-organic frameworks through incorporation of pendant hydrophobic groups. *Cryst. Growth Des.* **13**, 4760–4768 (2013).
 113. Yang, C. *et al.* Fluorous Metal - Organic Frameworks with Superior Adsorption and hydrophobic properties toward Oil Spill Cleanup and hydrocarbon Storage. *J. Am. Chem. Soc.* 0–3 (2011).
 114. Decoste, J. B., Peterson, G. W., Smith, M. W., Stone, C. a & Willis, C. R. Enhanced stability of Cu-BTC MOF via perfluorohexane plasma-enhanced chemical vapor deposition. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 1486–9 (2012).
 115. Huheey, J. E. *Quimica Inorganica*. (Oxford University Press, 1997), 529-532.
 116. Yang, S. *et al.* Selectivity and direct visualization of carbon dioxide and sulfur dioxide in a decorated porous host. *Nat. Chem.* **4**, 887–894 (2012).
 117. Kolokolov, D. I. *et al.* Probing the dynamics of the porous Zr terephthalate UiO-66 framework using 2H NMR and neutron

- scattering. *J. Phys. Chem. C* **116**, 12131–12136 (2012).
118. Nagarkar, S. S., Chaudhari, A. K. & Ghosh, S. K. Selective CO₂ adsorption in a robust and water-stable porous coordination polymer with new network topology. *Inorg. Chem.* **51**, 572–6 (2012).
119. Kizzie, A. C., Wong-Foy, A. G. & Matzger, A. J. Effect of humidity on the performance of microporous coordination polymers as adsorbents for CO₂ capture. *Langmuir* **27**, 6368–6373 (2011).
120. Liu, J. *et al.* CO₂/H₂O adsorption equilibrium and rates on metal-organic frameworks: HKUST-1 and Ni/DOBDC. *Langmuir* **26**, 14301–14307 (2010).
121. Soubeyrand-Lenoir, E. *et al.* How Water Fosters a Remarkable 5-Fold Increase in Low-Pressure CO₂ Uptake within Mesoporous MIL-100(Fe). *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 10174–10181 (2012).
122. Ho, N. L., Porcheron, F. & Pellenq, R. J. M. Experimental and molecular simulation investigation of enhanced CO₂ solubility in hybrid adsorbents. *Langmuir* **26**, 13287–13296 (2010).
123. Ho, N. L., Pellitero, J. P., Porcheron, F. & Pellenq, R. J. Enhanced CO₂ Solubility in Hybrid MCM-41 : Molecular Simulations and Experiments. 8187–8197 (2011).
124. Ho, N. L., Perez-pellitero, J. & Porcheron, F. Enhanced CO₂ Solubility in Hybrid Adsorbents: Optimization of Solid Support and Solvent Properties for CO₂ Capture. (2012). <<http://pubs.acs.org.acces.bibl.ulaval.ca/doi/pdf/10.1021/jp2099625>>
125. Furukawa, H. *et al.* Water adsorption in porous metal-organic frameworks and related materials. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 4369–81 (2014).
126. Qian, J. *et al.* Highly selective carbon dioxide adsorption in a water-stable indium–organic framework material. *Chem. Commun.* **48**, 9696–9698 (2012).
127. Li, W. *et al.* Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb(II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies. *Ind. Crops Prod.* **28**, 294–302 (2008).
128. Peter Atkins. *Química Física*. (2010).
129. Ibarra, I. A. *et al.* Structures and H₂ Adsorption Properties of Porous Scandium Metal–Organic Frameworks. *Chem. – A Eur. J.* **16**, 13671–13679 (2010).
130. Cychosz, K. a. & Matzger, A. J. Water Stability of Microporous Coordination Polymers and the Adsorption of Pharmaceuticals from Water. *Langmuir* **26**, 17198–17202 (2010).
131. Dundar, E., Zacharia, R., Chahine, R. & Bénard, P. Potential theory for prediction of high-pressure gas mixture adsorption on activated carbon and MOFs. *Sep. Purif. Technol.* **135**, 229–242 (2014).
132. Sudik, A. C. *et al.* Design, synthesis, structure, and gas (N₂, Ar, CO₂, CH₄, and H₂) sorption properties of porous metal-organic tetrahedral and heterocuboidal polyhedra. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7110–7118 (2005).
133. Düren, T., Bae, Y.-S. & Snurr, R. Q. Using molecular simulation to characterise metal–organic frameworks for adsorption applications. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1237 (2009).
134. Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G. & Sing, K. S. W. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. (Elsevier Science, 2013).
135. Garberoglio, G., Skoulidas, A. I. & Johnson, J. K. Adsorption of gases in metal organic materials: comparison of simulations and experiments. *J. Phys. Chem. B* **109**, 13094–13103 (2005).
136. Zhang, Z., Zhao, Y., Gong, Q., Li, Z. & Li, J. MOFs for CO₂ capture and separation from flue gas mixtures: the effect of multifunctional sites on their adsorption capacity and selectivity. *Chem. Commun. (Camb)*. **49**, 653–661 (2013).
137. Cmarik, G. E., Kim, M., Cohen, S. M. & Walton, K. S. Tuning the adsorption properties of uio-66 via ligand functionalization. *Langmuir* **28**, 15606–15613 (2012).
138. Álvarez, J. R., Peralta, R. A., Balmaseda, J., González-Zamora, E. & Ibarra, I. A. Water adsorption properties of a Sc(III) porous coordination polymer for CO₂ capture applications. *Inorg. Chem. Front.* **2**, 1080–1084 (2015).

139. Dąbrowski, a. Adsorption — from theory to practice. *Adv. Colloid Interface Sci.* **93**, 135–224 (2001).
140. Yu, C.-H. A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption. *Aerosol Air Qual. Res.* 745–769 (2012).
141. Delgado, S., Santana, A., Castillo, O. & Zamora, F. Dynamic combinatorial chemistry in a solvothermal process of Cu(I,II) and organosulfur ligands. *Dalton Trans.* **39**, 2280–7 (2010).
142. Chen, X.-M. & Tong, M.-L. Solvothermal in situ metal/ligand reactions: A new bridge between coordination chemistry and organic synthetic chemistry. *Acc. Chem. Res.* **40**, 162–170 (2007).
143. Zhang, X. M. Hydro(solvo)thermal in situ ligand syntheses. *Coord. Chem. Rev.* **249**, 1201–1219 (2005).
144. Bilton, C. *et al.* When is a polymorph not a polymorph? Helical trimeric O–H···O synthons in trans-1,4-diethynylcyclohexane-1,4-diol. *Chem. Commun.* 1675–1676 (1999).
145. Rao, C., N. & R., Gopalakrishnan, J. *New Directions in Solid state Chemistry.* (1997).
146. Warner, T. E. Synthesis, Properties and Minerology of Important Inorganic Materials. *John Wiley Sons* 228–239 (2011).
147. Elaine, L. E. S. & A. Moore, E. *Solid state chemistry: An Introduction.* (2005).
148. Anson, A. & Casaos Ansón, A. *Nanotubos De Carbono: Estructura Porosa y Sus Implicaciones En El Campo De La Energía. Tesis Doct,* (2005). Universidad de Zaragoza.
149. Horacio Lopez, R. Adsorción en Sólidos Mesoporosos. *Caracter. medios porosos y procesos percolaticvos y Transp.* 19–51 (2004).

Anexo I

Fundamentos de las técnicas utilizadas

Definiciones genéricas

El término adsorción, introducido por Kaiser en 1881¹³⁹, designa el fenómeno superficial que ocurre cuando moléculas de la fase fluida, ya sean gases, vapores o líquidos, sólo interaccionan con la superficie de un sólido. Es importante no confundir este fenómeno con el fenómeno de absorción (Figura 33). La absorción se produce cuando las moléculas de la fase gas o líquida se incorporan al volumen de la fase sólida y, por ejemplo, sufren una reacción química o se disuelven en dicho sólido. Mientras que, la adsorción puede aparecer a cualquier presión y temperatura, la absorción es un fenómeno volumétrico que puede o no ocurrir a una presión y temperatura determinada.

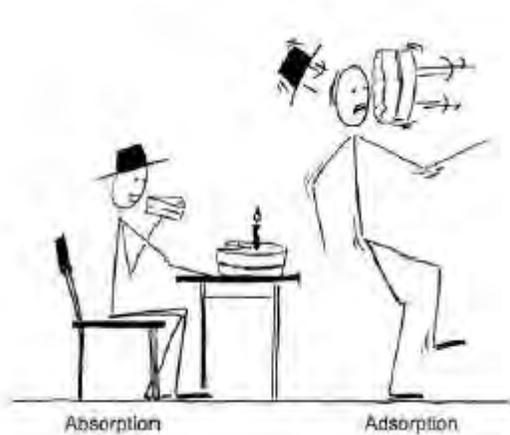


Figura 33. Diferencia entre el proceso de adsorción y el proceso de absorción. El pastel simboliza la molécula del gas o líquido. La persona representa el material sólido.

Cuando las moléculas adsorbidas retornan a la fase fluida se produce el fenómeno de desorción. A menudo, se puede observar, transcurrido un cierto periodo de tiempo, un equilibrio dinámico entre el número de moléculas adsorbidas y el número de moléculas desorbidas. A esta situación se le conoce como equilibrio de adsorción. En la Figura 34, se representa la situación molecular de un sistema de adsorción sólido-gas. Como puede observarse, el fenómeno de adsorción se produce en la interfase del sólido (adsorbente) y del gas (adsorbato)¹⁴⁰.

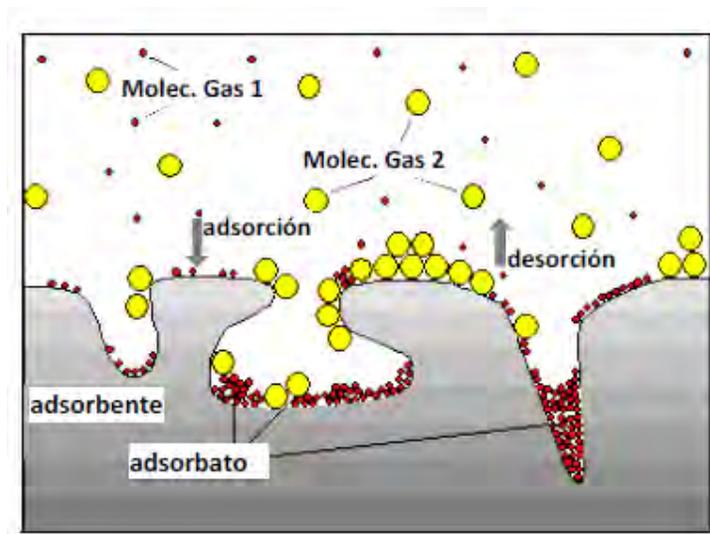


Figura 34. Representación esquemática de un proceso de adsorción sólido-gas.

Método de síntesis

Originalmente las síntesis solvotermales se utilizaron para la síntesis de zeolitas. La reacción se lleva a cabo en reactores cerrados, normalmente bajo la presión autógena del disolvente, por encima de la temperatura de ebullición del mismo (figura 35). Las condiciones utilizadas en este tipo de síntesis suelen ser altas temperaturas ($> 90\text{ }^{\circ}\text{C}$) y tiempos largos de reacción (24 horas-días).

Bajo estas condiciones, la solubilidad de los reactivos y productos aumenta y se favorece la difusión y el crecimiento de los cristales a partir de la disolución. Esto último también puede estar muy influenciado por la velocidad de enfriamiento del sistema al final de la reacción. Con este método se pueden obtener compuestos que no conseguiríamos utilizando técnicas convencionales como saturación, difusión, reacciones de reflujo, etc¹⁴¹.

Además, en las condiciones hidro-(solvo-)termales, es posible que tengan lugar procesos *in situ* tales como reacciones de oxidación, deshidratación, hidroxilación, hidrólisis, sustitución y polimerización que en ocasiones pueden dar lugar a la formación de nuevos

ligandos capaces de coordinarse a iones metálicos originando nuevos compuestos de coordinación no accesibles por otros métodos¹⁴².

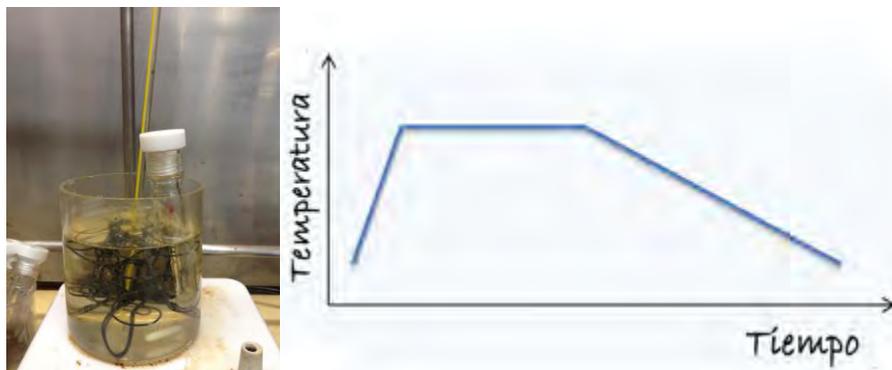


Figura 35. A la izquierda, una fotografía del sistema y los reactores utilizados para llevar a cabo las síntesis solvotermales. A la derecha un esquema de una posible rampa de temperaturas para la síntesis solvotermal¹⁴².

Esta posibilidad de formación de nuevos ligandos a través de reacciones *in situ* tiene gran interés tanto en química orgánica como en química de coordinación ya que permite descubrir reacciones orgánicas, preparar nuevos compuestos cristalinos, y en muchos casos entender el mecanismo de formación¹⁴³.

Esta nueva aproximación en ingeniería de cristales, fue propuesta por primera vez por Champness y Schröder en 1997, cuando observaron inesperadamente la ciclación *in situ* del ligante 1,2-*trans*-(4-piridil)etano para dar el nuevo ligante 1,2,3,4-tetrakis(4-piridil)ciclobutano¹⁴⁴.

Difracción de rayos X

Para 1912, la naturaleza de los rayos X, si eran partículas u ondas, estaba todavía sin resolver; una demostración de los efectos de la difracción de los rayos X fue necesaria para demostrar su naturaleza de onda. Esto fue logrado por Max von Laue usando un cristal de sulfato de plata como rejilla de difracción, trabajo que le significó ganar el Premio Nobel de Física en 1914. Los sólidos cristalinos consisten de arreglos regulares de átomos, iones o moléculas con espacios interatómicos del orden de 1 Å. Para que la

difracción se lleve a cabo, la longitud de onda de la luz incidente tiene que ser del mismo orden de magnitud del espaciado de la rejilla. Debido a la naturaleza periódica de la estructura interna, es posible que los cristales actúen como rejilla de difracción tridimensional para una luz de adecuada longitud de onda.

Este descubrimiento fue inmediatamente notado por W.H. y W.L. Bragg (padre e hijo), y ellos iniciaron experimentos usando difracción de rayos X para determinación de estructuras. Lawrence Bragg notó que la difracción de rayos X se comporta como reflexión a partir de los planos de átomos dentro del cristal y que sólo aquellas orientaciones específicas del cristal con respecto a la fuente y el detector, reflejaban los rayos X. De igual manera se requiere que el ángulo de incidencia sea igual al ángulo de reflexión, siendo posible para todos los ángulos.

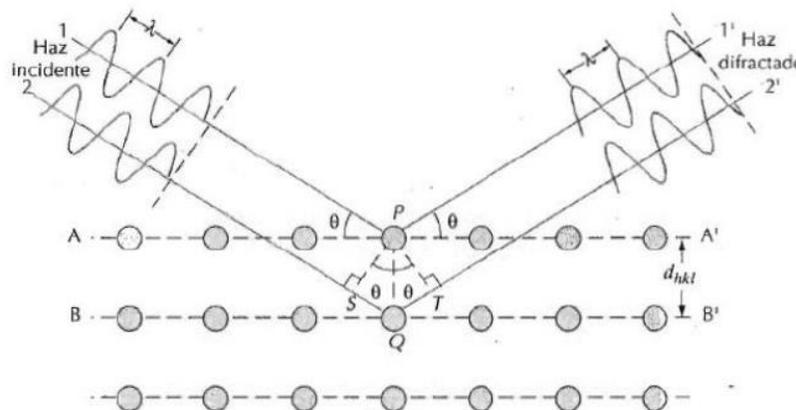


Figura 36. Esquema representativo de la reflexión de Bragg para un conjunto de planos cristalinicos con distancia d_{hkl} ¹⁴⁵.

La figura 36 ilustra la condición de Bragg para la reflexión de rayos X por un cristal. El arreglo de puntos representa una sección a través de un cristal y las líneas que unen dichos puntos marcan un conjunto de planos paralelos con índices de Miller hkl y distancias interplanares d_{hkl} . Se tiene un haz paralelo monocromático y coherente (en fase) de rayos X de longitud de onda λ que incide en estos dos planos formando un ángulo θ . Dos rayos de este haz, señalados como 1 y 2, son dispersados por los átomos P y Q. Para un ángulo θ dado ocurrirá una interferencia constructiva de los rayos dispersados 1' y 2', siempre que la suma de las distancias SQ y QT equivale a un número entero, $n\lambda$.

Si esta condición se cumple entonces:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

Esta es conocida como la ecuación de Bragg y relaciona la distancia entre los planos del cristal d_{hkl} , al ángulo particular de Bragg θ , al cual se observan reflexiones a partir de estos planos y n es un número entero. La longitud de onda λ usada es dependiente del elemento usado en el ánodo fuente de rayos X, comúnmente el cobre es usado con este fin ($\text{CuK}\alpha$) y la longitud de onda correspondiente es 1.5405 \AA ¹⁴⁵.

Dos métodos experimentales son ampliamente utilizados para estudiar difracción de rayos X. El primer método usa un cristal sencillo del compuesto, el cual es montado y girado sobre varios ejes. Un haz monocromático de rayos X se incide sobre el cristal mientras éste gira, atrayendo un conjunto de planos cristalinos hacia las posiciones de difracción. Los haces difractados son grabados como función del giro del cristal, y las posiciones e intensidades son grabadas.

El segundo método es usado cuando sólo un polvo cristalino está disponible. Cada partícula del polvo es un pequeño cristal o un ensamblado de pequeños cristales. Estos se encuentran orientados aleatoriamente con respecto al haz incidente. Algunos cristales se encuentran correctamente orientados de manera que los planos (100) pueden difractar el haz. Otros se encuentran orientados correctamente hacia las difracciones (110), etc. Cada uno de los conjuntos de planos en la red son capaces de reflexión, y por lo tanto, la masa del polvo es equivalente a un cristal sencillo girado en todas posiciones (orientaciones posibles)¹⁴⁶.

Difractómetro

La identificación de una muestra desconocida requiere la obtención de un patrón de difracción grabado con una cámara de Debye-Scherrer, cámara de Guinier o detector¹⁴⁷.

El difractómetro es un aparato utilizado para determinar los ángulos en que ocurre difracción en las muestras pulverizadas. En la figura 37 se ha esquematizado el difractómetro. Una muestra S en polvo, compactada en forma de lámina plana, se coloca de modo que gire alrededor de un eje O, perpendicular al plano de la hoja. En el punto T se genera un haz monocromático de rayos X y las intensidades de los haces difractados se detectan con el contador C. El contador C también gira en torno al eje O y su posición angular, en función de 2θ , se determina mediante una escala graduada. La muestra y el contador se acoplan mecánicamente de modo que una rotación θ de la muestra corresponde a un giro 2θ del contador.

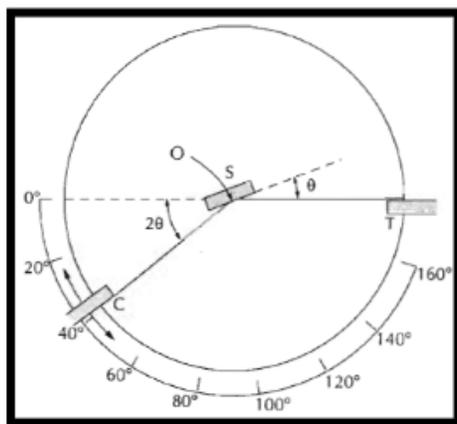


Figura 37. Esquema de un difractómetro de rayos X¹⁴⁵.

Los difractómetros modernos están equipados con programas que no solo enlistan todas las distancias interplanares y sus intensidades relativas, también comparan estos valores con aquellos de todos los compuestos conocidos y reportados. Las mejores comparaciones son entonces presentadas para la selección final de la más apropiada. Si este procedimiento es hecho manualmente, entonces la coincidencia más cercana a las tres reflexiones de mayor intensidad se hace con cartas del Archivo de Difracción en

Polvos (Powder Diffraction File) publicado por el JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). La carta más apropiada es elegida y los valores de las distancias, así como sus intensidades, son comparadas con los valores obtenidos en la muestra desconocida. Cuando es esté completamente de acuerdo, entonces la identificación es hecha satisfactoriamente¹⁴⁶.

Análisis termogravimétrico

Termogravimetría es una técnica utilizada para medir el cambio en peso de una substancia como función de la temperatura o el tiempo. Los resultados usualmente aparecen como un gráfico continuo llamado termograma. Un esquema típico de una reacción de descomposición en un solo paso se muestra en la Figura 38. La muestra, usualmente de unos cuantos miligramos en peso, es calentada a una velocidad constante, típicamente en un intervalo de 1 a 20 °C/min, y tiene por tanto un peso constante W_i , hasta que se empieza a descomponer a temperatura T_i . Bajo condiciones de calentamiento dinámico, la descomposición usualmente toma lugar bajo un intervalo de temperaturas que van desde T_i a T_f , una segunda muestra de peso constante es entonces observada por encima de T_f , que corresponde al peso de residuo W_f . Los pesos W_i , W_f y la diferencia en peso ΔW son propiedades fundamentales de la muestra y pueden ser usadas para cálculos cuantitativos de cambios de composición, etc. Por el contrario, las temperaturas T_i y T_f depende de las variables tales como velocidad de calentamiento, la naturaleza del sólido (ejemplo, tamaño de partícula) y la atmósfera por encima de la muestra.

Muestras de igual composición pueden exhibir diferentes comportamientos térmicos dependiendo de la preparación de las mismas. Existe diferencia al calentar un sólido presentado como un polvo fino y disperso contra aglomerados de mucho mayor tamaño. No es conveniente trabajar con grandes cantidades de masa, ya que se generan gradientes de temperatura en la muestra resultando en un calentamiento no homogéneo. La muestra, si es posible, se prepara de forma dispersa y uniforme en el contenedor, lo que facilita una homogeneidad térmica y el desprendimiento de gases¹⁴⁷.

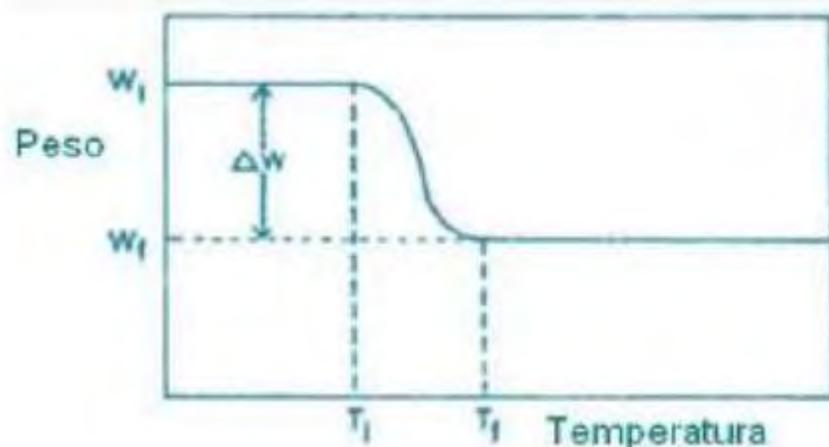


Figura 38. Esquema de un termograma que representa una reacción de descomposición en un solo paso¹⁴⁷.

Adsorción para determinar el área superficial

El área superficial de un sólido es un parámetro vinculado a su microestructura y es de gran importancia analítica. En el ámbito experimental, el concepto de área superficial va ligado al de monocapa orientada, formulado por Langmuir a raíz de las investigaciones que realizó entre 1909 y 1916. En una monocapa orientada, una sola capa de moléculas o átomos recubre idealmente toda la superficie del sólido que está expuesta al exterior. Así, si se determina la cantidad de adsorbato necesaria para completar una monocapa y se conoce el área de la sección de las unidades elementales (átomos o moléculas) del mismo, se puede saber la magnitud de la superficie del sólido. Esto es relativamente sencillo en el caso de que se produzca fisisorción, con una isoterma de adsorción de tipo I, en la que la parte final plana de la isoterma da el volumen adsorbido en monocapa. Para la determinación del área superficial de un sólido cualquiera, es necesario pensar en un fenómeno general como es la adsorción física, que ocurre para todo tipo de sólidos.

El tratamiento más inmediato era extender los postulados de la isoterma de Langmuir, algo que este autor ya había intentado sin éxito. Ese fue el camino seguido por Brunauer, Emmet y Teller, que en 1938 publicaron el famoso modelo BET. El modelo, como se ha dicho, parte inicialmente de las suposiciones de Langmuir:

- 1) Los centros de adsorción son equivalentes. El calor de adsorción es constante con el recubrimiento.
- 2) Hay una molécula adsorbida por cada centro.
- 3) No hay interacciones laterales.

A estas suposiciones se añaden las del propio modelo, para tener en cuenta la formación de multicapas:

- 4) Hay adsorción en capas superiores sin haberse completado las inferiores.
- 5) A cualquier presión relativa, hay equilibrio de adsorción en cada capa. La velocidad de adsorción es igual a la de desorción en cada capa.
- 6) A partir de la segunda capa de adsorción, las propiedades de todas las capas son iguales. Así, para la energía de adsorción, $E_2=E_3=\dots=E_i=\dots=E_L$, siendo E_L la energía de licuefacción.
- 7) Cuando la presión relativa vale 1, hay condensación general y el número de capas tiende a infinito.

Mediante esta serie de supuestos, se llega a una ecuación relativamente sencilla

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

Donde:

V_a es la cantidad de gas adsorbido a la presión p ,

V_m la cantidad de gas adsorbido cuando toda la superficie está cubierta por una capa monomolecular del gas,

p_0 la presión de saturación del gas, y;

C es la constante BET y se relaciona con la energía molar neta de adsorción.

$$C = K * \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$$

De la pendiente y la ordenada en el origen que se obtienen a partir de la expresión BET, se calcula el valor de V_m ; y el área superficial específica a través de la ecuación 2.6:

$$A_s = V_m N_A \sigma_m$$

Donde:

A_s es el área superficial,

V_m la cantidad de gas adsorbido por la monocapa

N_A es el número de Avogadro, y

σ_m la superficie que ocupa cada molécula de adsorbato.

El intervalo de presiones relativas a las que se aplica el método, donde la representación según la ecuación 2.3 se ajusta a una recta, es desde 0.03 a 0.35, aunque depende de cada caso concreto¹⁴⁸.

Método de adsorción de nitrógeno

La adsorción de nitrógeno se ha convertido en el método estándar y de uso general para el análisis de tamaño de poros en materiales mesoporosos. Hay diversas razones por las que se considera al nitrógeno (N_2 a 77 K) como el mejor adsorbivo para el análisis de tamaño en los mesoporos. En primer lugar el espesor de las multicapas de N_2 es altamente insensible a los diferentes tipos de adsorbentes. En segundo lugar la misma isoterma puede ser usada para el análisis de tamaño y para el cálculo del área superficial.

Los fundamentos básicos de la técnica analítica son simples: una muestra previamente sometida a vacío con o sin calentamiento para limpiar la superficie de sus partículas sólidas, es enfriada a temperatura criogénica y posteriormente expuesta a una rampa de presiones controladas en presencia de un gas de análisis. Cada vez que se incrementa la presión, el número de moléculas de gas adsorbidas en la superficie aumenta. La presión a

la cual la adsorción se equilibra queda registrada y, aplicando las leyes universales de los gases es posible determinar la cantidad de gas adsorbido.

A medida que la adsorción avanza, el espesor de la capa adsorbida aumenta. Los posibles poros existentes en la superficie se llenan rápidamente quedando entonces la superficie libre totalmente cubierta. Finalmente, los poros de mayor tamaño se llenan. El proceso puede continuar hasta llegar al punto de condensación del gas de análisis. A partir de este punto, comienza el proceso de desorción en el que a medida que se reduce la presión se produce la liberación de las moléculas adsorbidas. De igual manera que en la fase de adsorción, la cantidad de gas adsorbida en superficie es cuantificada mediante técnicas gravimétricas o volumétricas, según las características del equipo. Al final del análisis se han registrado dos conjuntos de datos que describen el fenómeno de adsorción y el de desorción mediante isothermas. El análisis de estas isothermas ofrece gran información sobre las características superficiales del material¹⁴⁹.

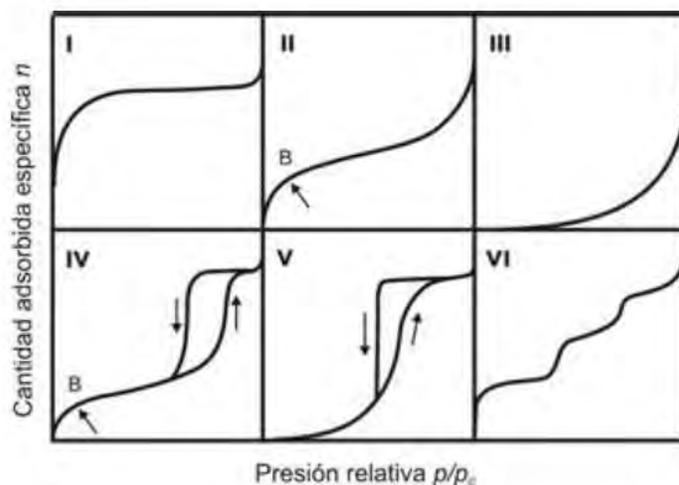


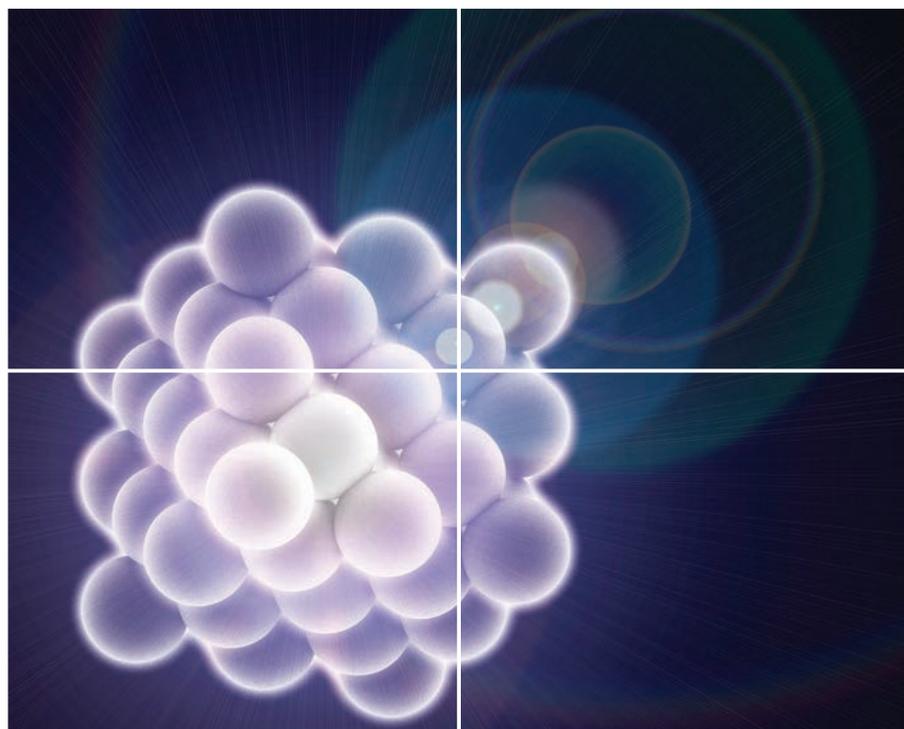
Figura 39. Tipos de isothermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC.

De interés para los fines de la presente investigación y descripción del marco teórico relacionado con esta, solamente las isothermas de tipo I son relevantes. Es característica de materiales microporosos, ya que muestra el llenado de los microporos a presiones

relativamente muy bajas hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la monocapa. El tipo de interacción que predomina son adsorbato-adsorbente. Es característica de la adsorción física en sólidos microporosos como carbones activos, zeolitas y MOFs.

Anexo II

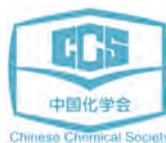
Carbon Dioxide in the presence of Water Vapour in InOF-1



INORGANIC CHEMISTRY

FRONTIERS





RESEARCH ARTICLE



Cite this: *Inorg. Chem. Front.*, 2015, 2, 898

Carbon dioxide capture in the presence of water vapour in InOF-1[†]

Ricardo A. Peralta,^a Brenda Alcántar-Vázquez,^a Mayra Sánchez-Serratos,^a Eduardo González-Zamora^{*b} and Ilich A. Ibarra^{*a}

Received 17th May 2015,
Accepted 24th August 2015

DOI: 10.1039/c5qi00077g

rsc.li/frontiers-inorganic

Kinetic uptake experiments on InOF-1 confirm a maximum of 5.42 wt% CO₂ capture at 30 °C and a significant 2-fold increase (~11 wt%) in CO₂ capture under 20% relative humidity of water vapour. InOF-1 captures CO₂ under humid conditions (10% and 20% RH) and at relatively high temperatures (40 and 50 °C) without any degradation of the crystalline structure which was corroborated by PXRD.

Introduction

Global warming is one of the biggest threats that our society has to solve since it causes extreme climate changes. The cumulative carbon dioxide (CO₂) emissions in the atmosphere are continuously increasing due to anthropogenic activities and these, unwittingly, generate the undesirable green gas effect.¹ The accelerating global energy demands and consumption of carbon-based fuels are the main triggers to the increasing CO₂ levels,² and these energy requirements are expanding promptly due to rapid world population growth, increases in the standard of living and the development of technologies, leading to a doubling in the energy demand over the last three decades.³ Therefore, CO₂ separation and capture have motivated many governments to invest in the development of new methods for efficiently and effectively capturing CO₂.⁴

Typical CO₂ absorption in aqueous alkanolamine solutions has been widely used and studied, but it has many major limitations as an adsorbent for industrial CO₂ capture due to its heat instability and corrosion on vessels and pipelines.⁵ Thus, the use of porous solids for the adsorption of CO₂ is a timely research area and the search for materials with a high adsorption capacity, structural stability, high tolerance against humidity, fast sorption kinetics and mild regeneration properties remains a major challenge for practical applications.

Porous coordination polymers (PCPs) or metal-organic frameworks (MOFs) are among the most interesting candidates for gas separation, because their sorption selectivity towards

small molecule adsorbates is directly tunable as a function of the topology and chemical composition of the micropores.⁶ Porous metal-organic materials having high surface areas and high pore volumes normally show high CO₂ storage capacities at room temperature and at relatively high pressures.⁷ Although the PCPs show high CO₂ capacity and selectivity, many gas separation processes in industry involve the exposure to water vapour. However, water molecules can compete with any gas molecules for the active sites (within PCPs) or disrupt the ligand bonding between organic molecules and metals, resulting in the collapse of the structure.⁸ Capturing CO₂ from real flue gas (high humidity and high temperature) is indeed a great challenge.

Recently, there is a considerable number of PCPs that have shown relatively good stability to water,⁹ and some interesting examples are: UiO-66,¹⁰ HKUST-1,¹¹ MIL-100,¹² MIL-101,¹³ and MIL-53.¹⁴ Doonan *et al.*¹⁵ reported a water stable MOF (Cu(bcppm)H₂O, H₂bcppm = bis(4-(4-carboxyphenyl)-1H-pyrazolyl)-methane) that also showed exceptionally selective separation for CO₂ over N₂.

However, more than structural stability, the direct contact of PCPs to water can seriously reduce their gas storage capacity and water is most often unfavourable to gas separations.¹⁶ The effect of water on the CO₂ capture has only recently been investigated on PCPs.¹⁷ Matzger and co-workers^{17b} studied the effect of humidity on the performance of M/DOBDC (M = Zn^{II}, Ni^{II}, Co^{II} or Mg^{II}) by collecting N₂/CO₂/H₂O breakthrough curves at different relative humidities. LeVan *et al.*¹⁸ found that a small amount of water did not decrease and may in fact increase the CO₂ capacity of PCPs. Eddaoudi and co-workers¹⁹ demonstrated that a material entitled SIFSIX-3-Cu was a recyclable and moisture stable MOF that showed enhanced CO₂ uptake and selectivity in highly diluted gas streams.

Llewellyn and co-workers²⁰ investigated the CO₂ adsorption in some PCPs under different relative humidities of water vapour. Certainly, HKUST-1, was shown to degrade in the presence of water vapour, and UiO-66 did not show any enhanced

^aInstituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, CU, Del. Coyoacán, 04510 México D. F., Mexico. E-mail: argel@unam.mx

^bDepartamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Iztapalapa, C. P. 09340 México D. F., Mexico
[†]Electronic supplementary information (ESI) available: GA data, PXRD data and kinetic uptake experiments. See DOI: 10.1039/c5qi00077g

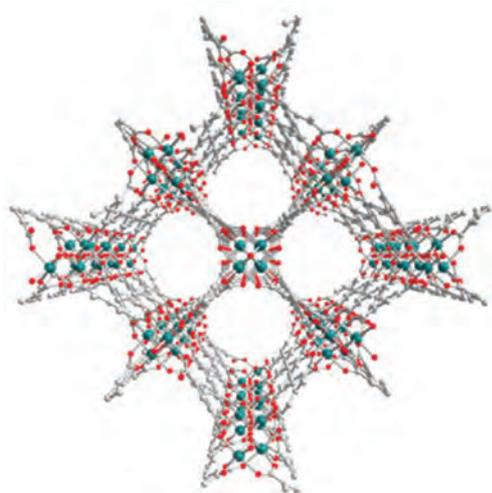


Fig. 1 View of the crystal structure of InOF-1 along the *c*-axis (indium: green; oxygen: red; carbon: grey; hydrogen omitted for clarity).²²

CO₂ uptake.²⁰ In the case of MIL-100(Fe), a remarkable 5-fold increase in CO₂ uptake was observed with increasing relative humidity (RH), 105 mg g⁻¹ at 40% RH. In addition, Yaghi *et al.*²¹ showed that the presence of hydroxyl functional groups increases the affinity of the framework for water. Thus, in the present work we have chosen a material entitled InOF-1²² (Fig. 1), a water-stable PCP based on a binuclear [In₂(μ₂-OH)] building block (Fig. S1, ESI†), constructed from a flexible BPTC⁴⁻ ligand (H₄BPTC = biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylic acid) and possessing hydroxo functional groups (μ₂-OH), to study the CO₂ capture in the presence of water vapour.

Experimental

Indium nitrate, In(NO₃)₃ (156 mg, 0.40 mmol) and biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylic acid, H₄BPTC (33 mg, 0.10 mmol) were dispersed in CH₃CN (5 ml), DMF (5 ml) and HNO₃ (65%, 0.2 ml) and sealed in a pressure tube. The clear solution was heated at 85 °C in an oil bath for 72 h. The tube was cooled to room temperature over a period of 12 h and the colourless crystalline product was separated by filtration, washed with DMF (5 ml) and dried in air. Yield: 72% (based on ligand).

The uncoordinated solvent molecules in the pores of the as-synthesized InOF-1 were exchanged for acetone and this promotes accessibility to the desolvated framework after activation by heating. Thus, thermogravimetric analysis (see Fig. S2, ESI†) and bulk powder X-ray diffraction patterns (see Fig. S3, ESI†) of the as-synthesised and desolvated InOF-1 confirmed that the material consistently retains its structural integrity upon solvent removal. N₂ adsorption isotherms for activated InOF-1 at 77 K were used to calculate the BET surface area (0.01 < *p/p*₀ < 0.04) of 1060 m² g⁻¹.

Kinetic uptake experiments were performed by using a thermobalance (Q500 HR, from TA) at different temperatures with

a constant CO₂ flow (60 mL min⁻¹). Then, acetone-exchanged samples of InOF-1 were placed into the thermobalance and activated by heating from room temperature to 180 °C for 1 h and under a flow of N₂ gas. After the activated sample was cooled down, the desired temperature and a constant CO₂ flow (60 mL min⁻¹) were set. With a humidity-controlled thermobalance (Q5000 SA, from TA), kinetic uptake experiments at 30, 40 and 50 °C with a constant CO₂ flow (60 mL min⁻¹) were carried out on activated samples (180 °C for 1 h and under a flow of N₂ gas) of InOF-1.

Results and discussion

Dynamic and isothermal CO₂ experiments were carried out on InOF-1. Fig. 1, left, shows the kinetic uptake experiments from 30 °C to 50 °C. At 30 °C the material exhibited the maximum weight% gain, which represents the maximum amount of CO₂ captured. This amount corresponds to 5.24 wt%, which was rapidly reached after just 5 min and it was constant until the end of the experiment (60 min). At 40 °C the uptake was estimated to be 3.77 wt%, which was also reached after approximately 5 min (Fig. 2, top). Finally, at 50 °C the maximum uptake was 2.88 wt%.

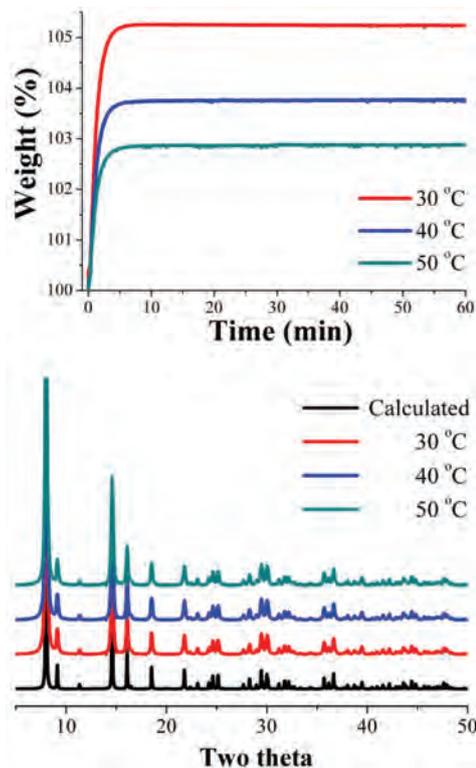


Fig. 2 (top) Kinetic uptake experiments performed at different temperatures (30, 40 and 50 °C) with a CO₂ flow rate of 60 mL min⁻¹; (bottom) calculated PXR D pattern of InOF-1 and PXR D patterns of each InOF-1 sample after the kinetic CO₂ isotherms were carried out at different temperatures.

Clearly, while the temperature is increased (from 30 to 50 °C), the CO₂ weight (%) gradually decreases (Fig. 2, top) from 5.24 to 2.88 wt%. In order to corroborate that this decrease is not due to sample degradation, we have carried out PXRD experiments on each sample after these CO₂ capture experiments. Fig. 2 (bottom) confirms that the crystallinity of the samples after each CO₂ capture experiment was retained.

Hong *et al.*²² showed, by PXRD experiments, that InOF-1 is a water stable PCP and this water-stability can be attributed to the presence of the hydroxo functional groups (inside the pores of InOF-1) as previously reported.¹⁷ Thus, kinetic isotherm experiments at 30, 40 and 50 °C, with a constant CO₂ flow, and a relative humidity (RH) of 40% were carried out. It was decided to perform these experiments with a 40% RH based on the extraordinary results that Llewellyn *et al.*²⁰ previously reported (a 5-fold increase in CO₂ uptake for MIL-100(Fe)).

First, an activated InOF-1 sample (180 °C for 1 h and under a flow of N₂ gas) was placed into a humidity-controlled thermobalance. After activation of the material, the equipment was stabilized at 40% RH (30 °C) and a constant CO₂ flow (60 mL min⁻¹) was started. Afterwards, we repeated this experimental procedure on a new activated InOF-1 sample and set a constant N₂ flow (60 mL min⁻¹). Fig. 3 exhibits the kinetic uptake experiments at 30 °C and 40% RH for CO₂ and N₂. For both isotherms, it is clear to observe that the material shows a constant increase in weight (while the experiment is continuous in time, see Fig. 3). This increase in weight is due to the contribution of H₂O and CO₂ or H₂O and N₂, respectively.

In order to find the maximum CO₂ capture under 40% RH conditions, we need to differentiate the contribution of H₂O to the weight increase. By taking the difference between the two isotherms (CO₂ and N₂) we could obtain the CO₂ capture at 40% RH. This is valid if the material does not capture any N₂ at 30 °C. Consequently, by performing a kinetic uptake experiment on a newly activated InOF-1 sample at 30 °C without the presence of H₂O vapor (0% RH) with a constant N₂ flow (60 mL min⁻¹) we obtained a N₂ capture of approximately 0.01 wt%. This result is consistent with the previous reports where the capture capacity of N₂ capture in PCPs at room

temperatures is basically negligible.²³ In Fig. 3, the gradual weight increase for N₂/H₂O starts at 0 min and stabilises at ~55 min. In the case of CO₂/H₂O the weight increase starts at 0 min and stabilises after approximately 110 min.

In contrast, under anhydrous conditions the CO₂ uptake rapidly reached stability (5 min, see Fig. 2, top). This equilibrium discrepancy is due to the nature of the vapour adsorption process that in general takes considerably more time to stabilise than the gas adsorption process in microporous materials.²⁴ Then, from 110 min until approximately 175 min both isotherms seem to reach a plateau where both uptake capacities are practically constant (Fig. 3). At 175 min, the maximum amounts of CO₂/H₂O and N₂/H₂O captured are 132 wt% and 131 wt%, respectively and by taking the difference between these two values (since there is no N₂ uptake at 30 °C) the CO₂ capture in the material is ~1 wt%.

Therefore, the CO₂ capture at 40% RH and 30 °C was considerably reduced in comparison with anhydrous conditions (from 5.24 to 1.00 wt%). At 40% RH and 40 °C (see Fig. S4, ESI†), as well as 40% RH and 50 °C (see Fig. S5, ESI†) the CO₂ capture was approximately the same (~1 wt%). This CO₂ capture reduction is not due to the degradation of the material after each experiment, since the PXRD experiments carried out on the samples after the N₂ and CO₂ capture experiments (see Fig. 4) showed that the retention of the crystallinity was maintained (see Fig. 4).

Then, in closer inspection of the porosity of InOF-1, this corresponds to the microporosity regime with a pore diameter of 7.6 Å.²² Interestingly, the remarkable result of a 5-fold increase in CO₂ uptake was obtained in a mesoporous material at 40% RH and 30 °C (MIL-100(Fe))²⁰ which comprises two types of mesoporous cages of free apertures of *ca.* 25 and 29 Å.²⁰ We then rationalised that at 40% RH the saturation of the micropores in InOF-1, with H₂O molecules, was completed and therefore, the inclusion of CO₂ molecules, into the micropores, was unfeasible. In order to confirm this hypothesis, we

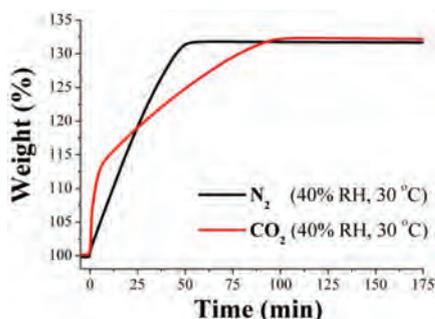


Fig. 3 Kinetic uptake experiments carried out at 30 °C and 40% RH with CO₂ (red line) and N₂ (black line) flow rates of 60 mL min⁻¹, respectively.

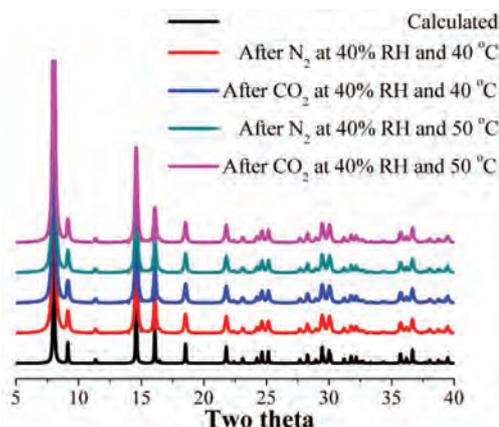


Fig. 4 Calculated PXRD pattern of InOF-1 and PXRD patterns of each InOF-1 sample after the kinetic N₂ and CO₂ isotherms at different temperatures.

reduced the relative humidity to half (20% RH) and more CO₂ capture experiments were carried out. Then, an activated InOF-1 sample was stabilised, in a humidity-controlled thermo-balance, at 20% RH (30 °C) and a constant CO₂ flow (60 mL min⁻¹) was started. Later, we replicated this experimental procedure on a new activated InOF-1 sample and set a constant N₂ flow (60 mL min⁻¹).

Fig. 5 exhibits the kinetic uptake experiments at 30 °C and 20% RH for CO₂ and N₂. Again, for both isotherms, the material clearly shows a constant increase in weight. However, this time both isotherms exhibited a much faster weight increase for N₂/H₂O and CO₂/H₂O than at 40% RH, starting at 0 min and stabilising at ~15 min. Thus, from 15 min until approximately 175 min both isotherms reach a plateau where both uptake capacities are constant (Fig. 5). At 175 min, the maximum amounts of CO₂/H₂O and N₂/H₂O captured are 112 wt% and 101 wt%, respectively and by taking the difference between these two values (since there is no N₂ uptake at 30 °C) the CO₂ capture in the material is ~11 wt%.

Therefore, the CO₂ capture was approximately 2-fold increased with a 20% RH (from 5.24 wt% to 11 wt%) in comparison with anhydrous conditions. Clearly, when the relative humidity was reduced to 20%, the micropores of InOF-1 were partially saturated with H₂O molecules, allowing the CO₂ molecules to enter into the micropores of InOF-1. This enhancement in CO₂ uptake in the presence of water can be explained by CO₂ confinement effects induced by bulky molecules (H₂O).²⁵ Walton *et al.*²⁶ proposed that the functional groups (*e.g.* hydroxo functional groups inside the pores of InOF-1) act as a directing agent for water in the pores, which allows for more efficient packing. Additionally, we previously observed this enhanced-CO₂ uptake phenomenon in a couple of Sc(III) water stable PCPs.²⁷

The cycle stability of the material was investigated by running 11 kinetic uptake experiments on the same sample. Thus, an activated InOF-1 sample (180 °C for 1 h and under a flow of N₂ gas) was placed into a humidity-controlled thermo-balance and a constant CO₂ flow (60 mL min⁻¹) started at 20% RH. The experiment was stopped after 20 min (only to obtain

the maximum CO₂ uptake) and then, this protocol was repeated ten more times (with the same sample) to make a total of 10 cycles. The average CO₂ uptake of the cycles was 11.02 wt% (see Fig. S8, ESI†). In addition, the PXRD experiments confirmed the retention of the overall framework crystallinity after 10 cycles (see Fig. S9, ESI†).

We also performed kinetic uptake experiments at 30 °C and 10% RH finding a maximum CO₂ uptake of approximately 9 wt% (see Fig. S6, ESI†). Thus the highest amount of CO₂ capture was obtained under a relative humidity of 20%.

Additionally, we decided to perform a CO₂ experiment (60 mL min⁻¹) at 20% RH and 30 °C on an activated PCM-14²⁸ sample (150 °C for 2 h, under a flow of N₂ gas). Since PCM-14 is a non-porous coordination polymer, when activated between 25–150 °C, it offered a direct CO₂ capture in comparison with InOF-1 (a microporous material). Thus, from 0 min to ~180 min the maximum CO₂ uptake (under 20% RH) was 0.8 wt% (see Fig. S7, ESI†). This result corroborated that there is no CO₂ sequestration in a non-porous material when the relative humidity is 20% at 30 °C.

Finally, kinetic uptake experiments were performed on InOF-1 at 20% RH and 40 °C (see Fig. 6, top) and 20% RH and 50 °C (see Fig. 6, bottom). The total CO₂ capture values were 8 wt% and 6 wt% (Fig. 6), respectively. Thus, these values represent an approximately 2-fold CO₂ increase (from anhydrous conditions to 20% RH) from 3.77 wt% to 8 wt% at 40 °C and from 2.88 wt% to 6 wt% at 50 °C. These results are indeed very promising for the application of PCPs in a more realistic CO₂

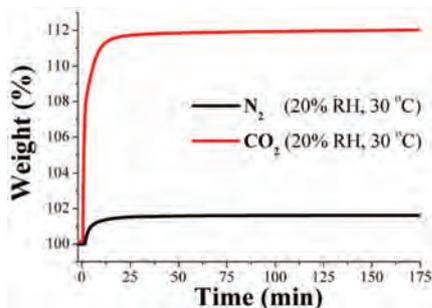


Fig. 5 Kinetic uptake experiments carried out at 30 °C and 20% RH with CO₂ (red line) and N₂ (black line) flow rates of 60 mL min⁻¹, respectively.

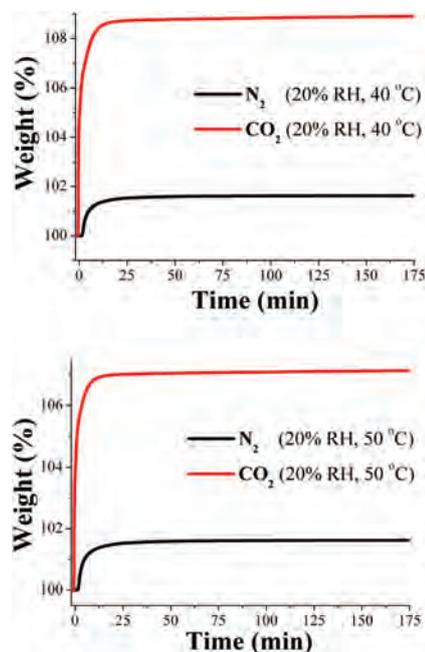


Fig. 6 (top) Kinetic uptake experiments carried out at 40 °C and 20% RH with CO₂ (red line) and N₂ (black line) flow rates of 60 mL min⁻¹, respectively; (bottom) kinetic experiments carried out at 50 °C and 20% RH with CO₂ (red line) and N₂ (black line) flow rates of 60 mL min⁻¹, respectively.

capture situation like flue gas (high humidity and high temperature).

Conclusions

In conclusion, InOF-1, a In(III) porous coordination polymer, exhibited a total CO₂ amount of 5.42 wt% at 30 °C shown by kinetic isotherm experiments, which was rapidly reached after approximately 5 min. While increasing the temperature of the kinetic isotherm experiments, the CO₂ capture capacity of InOF-1 decreased to 2.88 wt% at 50 °C. Remarkably, InOF-1 exhibits high stability towards humidity, which was confirmed by PXRD. We attributed this water stability, as previously reported,²¹ to the presence of hydroxo functional groups within the pores of InOF-1.

Due to this particularly high water stability, InOF-1 performs CO₂ uptake under relative humidity conditions. Finding the best partial saturation of H₂O molecules (percentage of relative humidity) into the micropores of InOF-1 is essential to increase the CO₂ uptake. Thus, after testing different relative humidity conditions (40%, 20% and 10% RH) and temperatures (30, 40 and 50 °C), we found that the maximum CO₂ capture was obtained at 20% RH and 30 °C with a total amount of ~11 wt%. Significantly, this CO₂ capture, under humid conditions, represents a 2-fold increase in comparison with anhydrous conditions.

It is also worth mentioning that this material captures CO₂ under humid conditions and at relatively high temperatures (40 and 50 °C) which are desirable in a more realistic CO₂ capturing scenario like flue gas. PCM-14 showed non-CO₂ capture under RH conditions, suggesting that the microporosity provided by InOF-1 is fundamental for this capture process. Since PCM-14 is a non-porous coordination polymer, when activated between 25–150 °C, the CO₂ confinement effects induced by H₂O²⁵ in porous materials cannot take place unlike in InOF-1, where these effects occur within the micropores as well as the directing effect of the hydroxo functional groups (inside the micropores of InOF-1) which can accommodate CO₂ more efficiently.²⁶

Acknowledgements

The authors thank Dr A. Tejada-Cruz (X-ray; IIM-UNAM), CONACyT Mexico (212318), PAPIIT UNAM Mexico (IN100415) for financial support. E. G.-Z. thanks CONACyT (156801 and 236879), Mexico for financial support. Thanks to U. Winnberg (ITAM and ITESM) for scientific discussions.

Notes and references

- J. T. Litynski, S.M. Klara, H. G. McIlvried and R. D. Srivastava, *Environ. Int.*, 2006, **32**, 128.
- M. Z. Jacobson, *Energy Environ. Sci.*, 2009, **2**, 148.
- International Energy Agency (IEA), *Key World Energy Statistics*, OECD/IEA, France, 2013.
- K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, Z. T.-H. Bae and J. R. Long, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 724.
- (a) G. T. Rochelle, *Science*, 2009, **325**, 1652; (b) F. Karadas, M. Atilhan and S. Aparicio, *Energy Fuels*, 2010, **24**, 5817.
- (a) S. Yang, G. S. B. Martin, G. J. J. Titman, A. J. Blake, D. R. Allan, N. R. Champness and M. Schröder, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 9374; (b) A. J. Nuñez, L. N. Shear, N. Dahal, I. A. Ibarra, J. W. Yoon, Y. K. Hwang, J.-S. Chang and S. M. Humphrey, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 11855.
- (a) H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim and O. M. Yaghi, *Science*, 2010, **329**, 424; (b) A. M. Bohnsack, I. A. Ibarra, P. W. Hatfield, J. W. Yoon, Y. K. Hwang, J.-S. Chang and S. M. Humphrey, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 4899; (c) P. Nugent, Y. Belmabkhout, S. D. Burd, A. J. Cairns, R. Luebke, K. Forrest, T. Pham, S. Ma, B. Space, L. Wojtas, M. Eddaoudi and M. J. Zaworotko, *Nature*, 2013, **495**, 80.
- (a) J. A. Greathouse and M. D. Allendorf, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 1067; (b) S. S. Han, S.-H. Choi and A. C. T. van Duin, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 5713.
- (a) P. Li, J. Chen, J. Zhang and X. Wang, *Sep. Purif. Rev.*, 2015, **44**, 19; (b) J. Canivet, J. Bonnefoy, C. Daniel, A. Legrand, B. Coasne and D. Farrusseng, *New J. Chem.*, 2014, **38**, 3102; (c) P.-Q. Liao, H. Chen, D.-D. Zhou, S.-Y. Liu, C.-T. He, Z. Rui, H. Ji, J.-P. Zhang and X.-M. Chen, *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**, 1011.
- J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga and K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13850.
- S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen and I. D. Williams, *Science*, 1999, **283**, 1148.
- K. A. Cychosz and A. J. Matzger, *Langmuir*, 2010, **26**, 17198.
- D.-Y. Hong, Y. K. Hwang, C. Serre, G. Férey and J.-S. Chang, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 1537.
- J. Liu, F. Zhang, X. Zou, G. Yu, N. Zhao, S. Fan and G. Zhu, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 7430.
- W. M. Bloch, R. Babaro, M. R. Hill, C. J. Doonan and C. J. Sumbly, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 10441.
- (a) S. S. Nagarkar, A. K. Chaudhari and S. K. Ghosh, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 572; (b) H. J. Choi, M. Dinca, A. Daily and J. R. Long, *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**, 117.
- (a) J. Liu, A. I. Benin, A. M. B. Furtado, P. Jakubczak, R. R. Willis and M. D. LeVan, *Langmuir*, 2011, **27**, 11451; (b) A. C. Kizzie, A. G. Wong-Foy and A. J. Matzger, *Langmuir*, 2011, **27**, 6368; (c) H. Jasuja, Y.-g. Huang and K. S. Walton, *Langmuir*, 2012, **28**, 16874; (d) H. Jasuja, J. Zang, D. S. Sholl and K. S. Walton, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 23526; (e) J. B. DeCoste, G. W. Peterson, H. Jasuja, T. G. Glover, Y.-g. Huang and K. S. Walton, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 5642.
- J. Liu, Y. Wang, A. I. Benin, P. Jakubczak, R. R. Willis and M. D. LeVan, *Langmuir*, 2010, **26**, 14301.

- 19 O. Shekhah, Y. Belmabkhout, Z. Chen, V. Guillerm, A. Cairns, K. Adil and M. Eddaoudi, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 1.
- 20 E. Soubeyrand-Lenoir, C. Vagner, J.W. Yoon, P. Bazin, F. Ragon, Y. K. Hwang, C. Serre, J.-S. Chang and P. L. Llewellyn, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 10174.
- 21 H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 4369.
- 22 J. Qian, F. Jiang, D. Yuan, M. Wu, S. Zhang, L. Zhang and M. Hong, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 9696.
- 23 (a) E. Haldoupis, S. Nair and D. S. Sholl, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 4313; (b) Y.-S. Bae, O. K. Farha, J. T. Hupp and R. Q. Snurr, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 2131.
- 24 I. P. O'koye, M. Benham and K. M. Thomas, *Langmuir*, 1997, **13**, 4054.
- 25 N. L. Ho, F. Porcheron and R. J.-M. Pellenq, *Langmuir*, 2010, **26**, 13287.
- 26 G. E. Cmarik, M. Kim, S. M. Cohen and K. S. Walton, *Langmuir*, 2012, **28**, 15613.
- 27 (a) M. R. Gonzalez, J. H. González-Estefan, H. A. Lara-García, P. Sánchez-Camacho, E. I. Basaldella, H. Pfeiffer and I. A. Ibarra, *New J. Chem.*, 2015, **39**, 2400; (b) H. A. Lara-García, M. R. Gonzalez, J. H. González-Estefan, P. Sánchez-Camacho, E. Lima and I. A. Ibarra, *Inorg. Chem. Front.*, 2015, **2**, 442.
- 28 I. A. Ibarra, K. E. Tan, V. M. Lynch and S. M. Humphrey, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 3920.