



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**EFFECTO DE LA PREADSORCIÓN DE MOLÉCULAS  
DE ETANOL Y AGUA SOBRE LA CAPACIDAD DE  
CAPTURA DE CO<sub>2</sub> DEL HKUST-1**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICA FARMACÉUTICA BIÓLOGA**

**PRESENTA**

**EMILIA SCHNEIDER REVUELTAS**



**Ciudad de México**

**2017**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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**

<b>PRESIDENTE</b>	<b>DR. DAVID DÍAZ</b>
<b>VOCAL</b>	<b>M. EN C. LUIS ALEJANDRO DÍAZ FLORES</b>
<b>SECRETARIO</b>	<b>DR. ILICH ARGEL IBARRA ALVARADO</b>
<b>1er. SUPLENTE</b>	<b>M. EN C. MARÍA ROSA GONZÁLEZ TEPALE</b>
<b>2° SUPLENTE</b>	<b>M. EN C. MARIANA LIZETH DÍAZ RAMÍREZ</b>

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**LABORATORIO E 101 Y E 102**



### **ASESOR DEL TEMA**

**Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado**

### **SUPERVISOR TÉCNICO**

**M. en C. José Raziel Álvarez Pérez**

### **SUSTENTANTE**

**Emilia Schneider Revueltas**



## **AGRADECIMIENTOS**

A CONACYT por la beca otorgada a través del proyecto PDCPN-2013/212318 a cargo del Dr. Ibarra



<i>RESUMEN</i>	1
<i>INTRODUCCIÓN</i>	3
<i>I. MARCO TEÓRICO</i>	5
I.I Cambio climático	5
I.I.I Sistema Climático	5
I.I.II Cambio climático	6
I.I.III Desequilibrio energético y efectos sobre el medio ambiente	7
I.I.IV Efectos sobre la alimentación	8
I.I.V Efectos sobre el agua	8
I.I.VI Efectos sobre la salud	9
I.I.VII Dirección política	10
I.I.VIII Tecnologías para mitigación y adaptación	10
I.II Captura de CO <sub>2</sub>	14
I.II.I Dióxido de carbono	14
I.II.II Materiales para captura de CO <sub>2</sub>	16
I.III Polímeros de Coordinación Porosos (PCPs)	17
I.III.I Generalidades	17
I.III.II Síntesis	19
I.III.III Caracterización	21
I.III.IV Aplicaciones	23
I.IV HKUST-1	24
<i>OBJETIVOS</i>	32
<i>HIPÓTESIS</i>	32
<i>II. METODOLOGÍA</i>	33
II.I Reactivos	33
II.II Análisis termogravimétricos	33
II.III Activación	33
II.IV PreadSORCIÓN de agua	33
II.V PreadSORCIÓN de etanol	34
II.VI Captura dinámica de CO <sub>2</sub>	35
II.VII Difracción de rayos-X en polvos	37
II.VIII Isoterma de adsorción de N <sub>2</sub>	38
II.IX Microscopía electrónica de barrido	38
<i>III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</i>	39
<i>CONCLUSIONES</i>	54
<i>PERSPECTIVAS</i>	55
<i>ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS</i>	57
<i>ANEXOS</i>	59
<i>REFERENCIAS</i>	62

## RESUMEN

El calentamiento global es un hecho que amenaza al planeta. En 2013 se invirtieron 391 000 millones de dólares a nivel mundial<sup>1</sup> en diversas estrategias para el mejoramiento de las condiciones ambientales. A pesar de la cantidad de recursos destinados, en 2015 las emisiones de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) hacia la atmósfera llegaron a 35 700 millones de toneladas,<sup>2</sup> impactando drásticamente en el calentamiento global. Por lo tanto, es fundamental promover la inversión en investigación y desarrollo de nuevas tecnologías como la creación de sistemas que permitan una captura selectiva y reversible de dióxido de carbono.

Los Polímeros de Coordinación Porosos (PCPs) son materiales constituidos por centros metálicos y ligantes orgánicos que forman redes de coordinación porosas.<sup>3</sup> Los PCPs representan una opción prometedora para la captura de CO<sub>2</sub> debido a que poseen, en general, una gran área superficial, poros definidos y buena estabilidad térmica, así como la posibilidad de funcionalizarse<sup>4</sup>.

El HKUST-1 (*Hong Kong University of Science and Technology 1*) es un PCP ampliamente estudiado. Este compuesto presenta sitios de coordinación incompletos,<sup>5</sup> es decir, espacios intramoleculares en los cuales la esfera de coordinación del catión metálico que forma parte de la estructura puede establecer enlaces de coordinación. Normalmente, en estos sitios quedan enlazadas moléculas de disolvente provenientes del medio de reacción, que se pueden eliminar con un proceso de activación. La activación es un proceso que implica la desorción de moléculas adsorbidas que no altere la estructura del material; este proceso suele realizarse con temperatura y vacío.<sup>6</sup>

En cuanto a la adsorción de CO<sub>2</sub> se sabe que si el HKUST-1 se satura con agua, la capacidad de captura disminuye con respecto del compuesto activado; mientras que, a bajos niveles de humedad relativa, aumenta la capacidad de captura.<sup>5</sup> Sin embargo, este material no es estable al agua, por lo que disminuye la cristalinidad y la capacidad de captura gradualmente,<sup>4</sup> y por tanto la posibilidad de utilizarse nuevamente. Esto deja abierto el camino al estudio de moléculas que no disminuyan la cristalinidad, como el agua, pero que puedan aumentar la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>. Existe ya un precedente de aumento en la capacidad de captura de este gas por efecto de moléculas de etanol preadsorbidas en InOF-1,<sup>7</sup> pero aún hay pocos trabajos sobre el efecto en la adsorción de CO<sub>2</sub> con la presencia de disolventes.<sup>8-12</sup>

El objetivo de este trabajo fue evaluar distintas cantidades de moléculas preadsorbidas de etanol y agua para analizar el efecto que tienen sobre la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> del HKUST-1. Permittiéndonos así identificar el aumento de la capacidad de captura, a través de ensayos de captura de CO<sub>2</sub> y la pérdida de la cristalinidad, que se evaluó mediante estudios de difracción de rayos-X.

Estos estudios nos permitieron comprobar que la adsorción de CO<sub>2</sub> aumenta en presencia de cantidades específicas de etanol y que, en efecto, no se pierde la cristalinidad del material.

## INTRODUCCIÓN

Hoy en día, el número de naciones que apoyan políticas internacionales con estrategias que mitiguen o reduzcan el cambio climático está en aumento, así como los fondos de financiamiento para ello. Dentro del acuerdo internacional más reciente, el Acuerdo de París, se consideran múltiples formas de intervenir en este problema, entre ellas "...el desarrollo y transferencia de tecnologías para mejorar la resiliencia al cambio climático y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero."<sup>13</sup>

Con esto queda claro que el desarrollo tecnológico es importante para resolver o incidir realmente en el cambio climático, pero se necesita de estrategias a nivel social, económico, político e industrial; ya que la presencia de gases de efecto invernadero en la atmósfera tiene consecuencias muy graves a todos estos niveles.<sup>14</sup>

Desde hace muchos años existe un desarrollo tecnológico con el objetivo de capturar y almacenar CO<sub>2</sub> (CCS, por sus siglas en inglés, *CO<sub>2</sub> capture and storage*). La captura de este gas de efecto invernadero, puede ser a nivel pre-combustión, post-combustión y oxidación (*Oxyfuel*), referidos a los procesos industriales en los que se lleva a cabo la captura, para posteriormente ser almacenado o transportado.<sup>15</sup>

En este contexto, la síntesis, diseño y descubrimiento de materiales porosos capaces de capturar dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) nos permite contar con una amplia variedad de opciones tecnológicas. Por ejemplo, podemos encontrar a las zeolitas y al carbón activado como representantes de materiales adsorbentes, a las aminas como materiales absorbentes; todas estudiándose, entre otras aplicaciones,

para CCS.<sup>16</sup> Si bien los materiales para adsorción que presentan interacciones sólido-gas presentan muchos avances en la capacidad de captura y posibilidades sobre cómo mejorarla, tienen desventajas como altos costos de producción y diferencias considerables entre los estudios en laboratorio y los sistemas que simulen condiciones reales.<sup>15</sup>

Los MOFs (*metal-organic frameworks*) o PCPs son investigados en la actualidad con miras hacia diversas aplicaciones como catálisis heterogénea,<sup>17,18</sup> sistemas de liberación de fármacos,<sup>19-21</sup> y captura y almacenamiento de gases.<sup>12,22,23</sup>

Dentro de los PCPs, existen los polímeros con sitios de coordinación incompletos (*OMS*, por sus siglas en inglés). Esto tiene como consecuencia la presencia de moléculas de disolvente que requieren de mayor energía para ser desorbidas de los poros del material, que cuando están simplemente confinadas.<sup>24</sup>

## I. MARCO TEÓRICO

### I.I Cambio climático

#### I.I.I Sistema Climático

El planeta Tierra cuenta con su propio sistema climático, controlado por la cantidad de energía almacenada como calor en la superficie de la Tierra y la redistribución de la misma en todo el sistema. Un sistema que, además, funciona a partir de las interacciones entre sus componentes, como son la atmósfera, criósfera, biósfera, hidrósfera y la superficie terrestre. Dentro de este sistema, los factores que intervienen se conocen como *climate forcings* –a partir de aquí nos referiremos a ellas como fuerzas climáticas–, de las cuales la energía solar es la más importante, mas no la única.<sup>25</sup> En la Figura 1 se encuentran esquematizadas las relaciones de energía entre los distintos componentes del sistema climático.

A pesar de que la energía solar se considera constante, el equilibrio entre la radiación que es emitida y retenida en la superficie terrestre y la que se refleja y se retiene como calor en la atmósfera, se modifica por la presencia de gases de efecto invernadero (GEI) y aerosoles.<sup>25</sup> Sin embargo, el número de factores que influyen en este equilibrio o fuerzas climáticas es muy alto y contempla todos los GEI, además del CO<sub>2</sub>, y sustancias químicas en general, así como muchos otros componentes.<sup>26</sup>

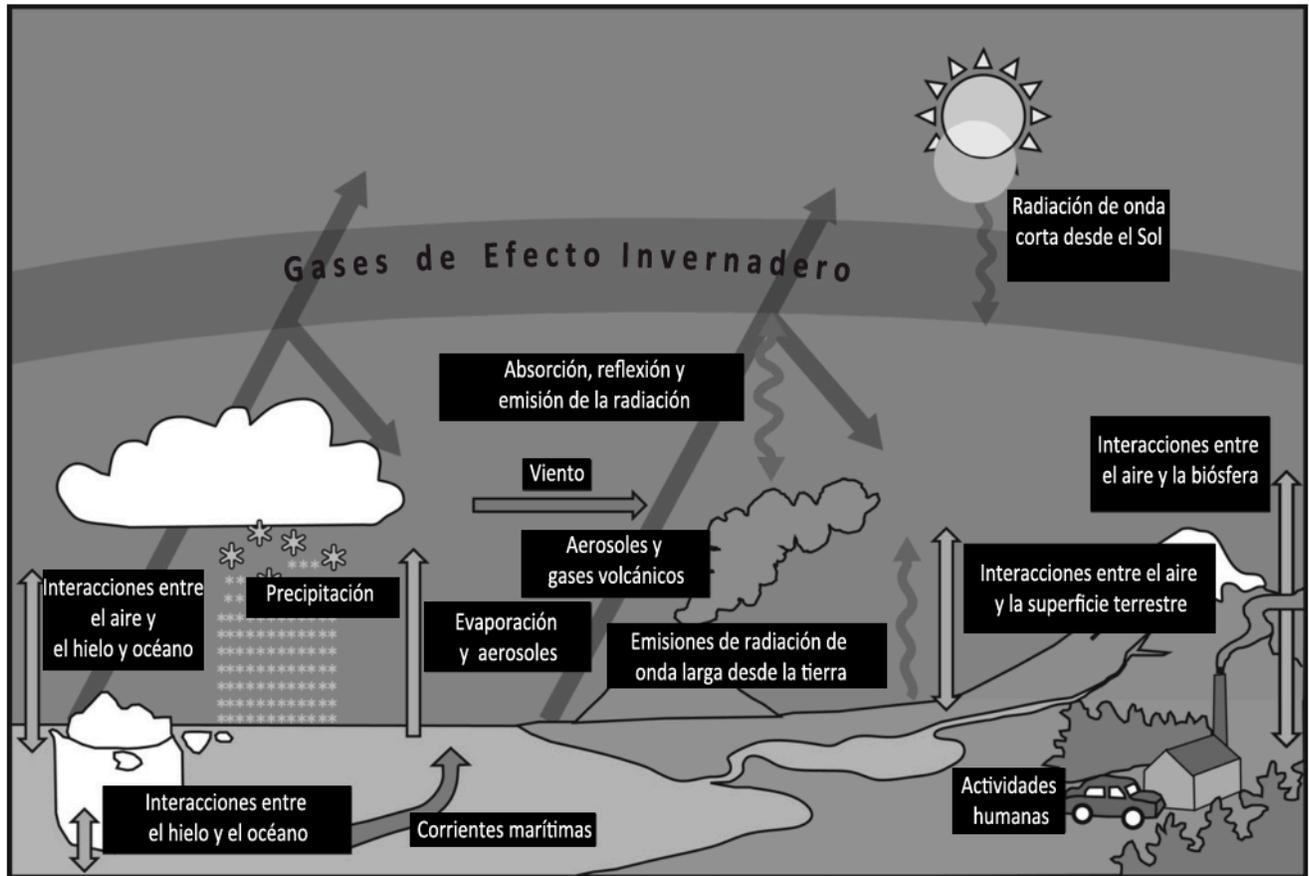


Figura 1. Componentes del sistema climático.<sup>25</sup> En ésta figura se ejemplifican las interacciones energéticas entre los componentes del sistema climático.

### I.I.II Cambio climático

El cambio climático (CC) forma parte de un proceso complejo en el que intervienen muchos factores biofísicos propios del sistema climático. Es necesario delimitar el concepto de CC. Si consideramos que el clima es una descripción estadística –medias y sus variabilidades–, dentro de un intervalo de tiempo de al menos 30 años, de parámetros como temperatura, presión, humedad y viento, entre otros; entonces, el cambio climático es una desviación en estos datos estadísticos.<sup>27</sup> Esta alteración deviene en consecuencias negativas a lo largo del planeta, algunos ejemplos se desarrollan más adelante.

El CC se atribuye a la actividad humana, mediante las emisiones antropogénicas, principalmente de CO<sub>2</sub>, que se acumula en la atmósfera y cuyo tiempo de vida media en ese componente es larga.<sup>26</sup> La radiación reflejada por la superficie terrestre hacia la atmósfera en forma de radiación infrarroja (IR) es retenida por los GEI generando calor.<sup>25</sup>

### I.I.III Desequilibrio energético y efectos sobre el medio ambiente

La complejidad del proceso se vuelve evidente cuando se analizan a diferentes niveles las consecuencias del cambio climático, tanto directas como indirectas. Por un lado, se relaciona con la acidificación de los océanos, ya que incrementa la concentración de iones hidronio libres en la superficie del mar,<sup>26</sup> modificando así las condiciones de vida para muchos seres vivos, desde microorganismos hasta organismos superiores que habitan en los océanos.

Existe evidencia de que los valores actuales de CO<sub>2</sub> en la atmósfera están relacionados con el incremento en la intensidad, frecuencia y duración de las ondas de calor a nivel global; en las fuertes lluvias en distintas regiones del planeta y en la reducción de las masas de hielo tanto en la Antártica como en Groelandia.<sup>26</sup> Este último proceso junto con la deposición de distintas formas de carbono sobre ellas, modifica la cantidad de energía solar reflejada, es decir, el albedo terrestre. Si éste aumenta, disminuye la temperatura local; mientras que, si disminuye el albedo, es decir, aumenta la energía absorbida, la temperatura local aumenta, llevando así al deshielo de muchas zonas, disminuyendo también la superficie total reflejante de la tierra. Lo mismo sucede con la deforestación de los bosques y en general cualquier modificación a la superficie de la tierra.<sup>25,26</sup>

#### I.I.IV Efectos sobre la alimentación

Una de las amenazas más importantes del CC es para la seguridad alimentaria. Según la *FAO* (por sus siglas en inglés, Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura), la seguridad alimentaria existe cuando las personas tienen acceso permanente, tanto físico como económico y social a alimentos suficientes, seguros, nutritivos y de calidad que cumplan con sus propios requerimientos nutricionales y preferencias, para lograr una vida saludable y activa. En la actualidad, alrededor de 795 millones de personas se encuentran en situación de hambre, sin considerar los casi mil millones de individuos en inseguridad alimentaria.<sup>28</sup>

La humanidad depende en gran medida de la agricultura, a tal grado que la amenaza existe no sólo para el rendimiento en los cultivos, la pesca, la ganadería, sino también para la cadena de procesamiento, transporte y consumo de alimentos. Esto debido al aumento en las temperaturas, el acceso a agua potable y a las alteraciones en el sistema climático en general. Peor aún si se llega al límite de los 2 °C en el aumento de la temperatura media global para el año 2100; en el que las zonas áridas se volverán aún más áridas y las zonas húmedas aún más húmedas, llegando a límites de incompatibilidad.<sup>14</sup>

#### I.I.V Efectos sobre el agua

Otra de las formas en que el CC amenaza a las sociedades alrededor del mundo es mediante el suministro de agua. La principal fuente de agua de los países en desarrollo es la lluvia. El CC ocasiona en estos países, desde la sequía hasta las inundaciones, debido al cambio en los patrones de lluvia.<sup>14</sup>

#### I.I.VI Efectos sobre la salud

El CC también tiene efectos sobre la salud humana, que varían dependiendo del contexto en el que se encuentren los individuos. Es decir, los efectos que éste genera, son distintos en una megalópolis que en el campo, o en una zona donde las lluvias ocasionan desastres. La cantidad de muertes debidas a los desastres naturales, se han exacerbado en el contexto del CC en las últimas décadas, así como las muertes debidas a los golpes de calor y las altas temperaturas.<sup>14</sup> El aumento en las enfermedades transmitidas por vector, es decir que son transportadas por algún organismo, también son atribuidas al CC.<sup>29</sup>

El CC está relacionado también con la contaminación del aire, en este sentido, se asume que tiene efectos negativos sobre el sistema respiratorio y las enfermedades asociadas a él.<sup>29</sup> El Banco Mundial reportó que en 2013 murieron 2.9 millones de personas, representando un aumento del 30.7% con respecto de 1990, debido a la contaminación del aire.<sup>30</sup> La investigación en torno a los impactos que tiene el CC sobre la salud, es muy compleja ya que relacionarlos directamente implica descartar otras razones, por lo que se requiere seguir generando evidencia científica que sostenga estos efectos.

Todos los efectos del CC siguen sin elucidarse por completo, por lo que el desarrollo de sistemas que permitan mejorar las actividades en las que se emiten GEI, son urgentes. Así como también cualquier tecnología que conlleve a la mitigación y a la adaptación sobre las emisiones de GEI.

### I.I.VII Dirección política

La continua acumulación de GEI en la atmósfera, así como el incremento cada vez más drástico en la temperatura media global, ha obligado a los gobiernos a establecer políticas y acuerdos internacionales que permitan mejorar el panorama del sistema climático hacia el futuro. El acuerdo más reciente, el Acuerdo de París, compromete a los países adheridos al acuerdo, como ya se mencionó, con el desarrollo de tecnologías, entre otras cosas, para mantener un incremento menor a 2 °C, en la temperatura media global, con base en la etapa pre-industrial a largo plazo, para el año 2100.<sup>13</sup>

Los acuerdos internacionales, dentro de sus estrategias para evitar llegar a ese límite en la temperatura media global, están ligados a una perspectiva de desarrollo sostenible en las actividades humanas, así como a estrategias de mitigación y adaptación. La mitigación se refiere a las actividades que disminuyan las emisiones antropogénicas de GEI. La adaptación se refiere al ajuste de las actividades humanas en respuesta a los cambios en el sistema climático y sus impactos.<sup>31</sup>

### I.I.VIII Tecnologías para mitigación y adaptación

Las emisiones de CO<sub>2</sub> u otros gases de efecto invernadero provienen principalmente de la combustión de combustibles fósiles; del uso de transportes como aviones, autos, barcos, entre otros y de la ganadería y fertilización de tierras.<sup>27</sup> Los GEI, en general, se manejan como equivalentes de CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub> eq), esto es una medida que permite comparar las cantidades emitidas de los gases de efectos invernadero con base en el CO<sub>2</sub>, en función de su potencial de calentamiento global a 100 años.<sup>27</sup> Éstos gases son CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, hidrofluorocarbonos,

perfluorocarbonos, hexafloruro de azufre y trifloruro de nitrógeno.<sup>26,27</sup> Se realizan registros de las emisiones de GEI por sector económico, en la Figura 2 se puede observar el comportamiento por sector económico en cuanto a las emisiones de CO<sub>2</sub> eq, llegando a un total de 49 Gt de CO<sub>2</sub> eq.<sup>32</sup>

Para contrarrestar estas fuentes, y que concuerden con la idea de desarrollo sustentable, se han propuesto diversas estrategias que se cree que, a mediano y largo plazo, podrán contribuir sustancialmente a la solución del problema. Esto significa mantener para el año 2100 las concentraciones de CO<sub>2</sub> eq entre 450 y 550 ppm.<sup>32</sup>

Las principales estrategias de mitigación contemplan el uso de bioenergía y CCS. Sin embargo, se está comenzando a valorar el uso de tecnologías para remoción de carbono (*CDR, carbón dioxide removal*) y el manejo de radiación solar (*SRM, solar radiation management*).<sup>32</sup>

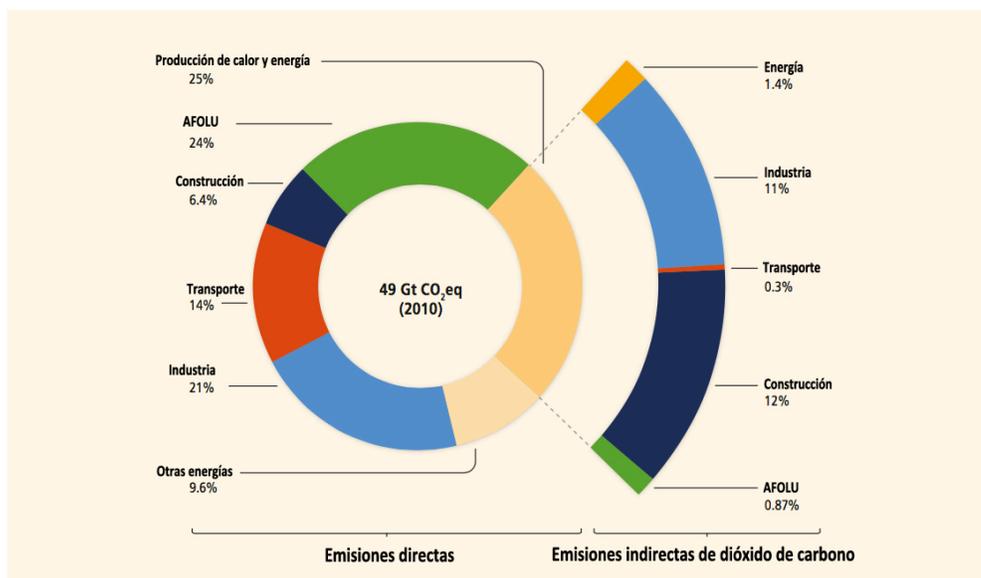


Figura 2. Porcentaje de emisiones de CO<sub>2</sub> por sector económico. A partir de un total de emisiones de 49 Gt de CO<sub>2</sub>eq se dividen por sector económico las emisiones antropogénicas de GEI. (AFOLU, siglas en inglés de *Agriculture, Forestry and other Land Use*).<sup>32</sup>

Dentro de las tecnologías para separación y almacenamiento de CO<sub>2</sub> podemos considerar tres sistemas en los que se lleva a cabo este proceso. El primero es el de post-combustión, en el que la separación de este gas se da a partir de la mezcla de combustión del combustible primario, es decir gas natural, aceite, carbón o biomasa; llevándolo a un reservorio para almacenamiento.<sup>33</sup>

El sistema de pre-combustión implica procesar dentro de un reactor los combustibles primarios, CO e H<sub>2</sub>; junto con O<sub>2</sub>, aire o vapor; de forma tal que se separa una corriente de CO<sub>2</sub> para captura y se libera más H<sub>2</sub>, antes de la combustión de ellos.<sup>33</sup>

Otro proceso en desarrollo es el sistema de combustión de oxígeno. En éste se ocupa oxígeno sustituyendo al aire como combustible, produciendo una mezcla de agua y dióxido de carbono que permite ser capturado. Existe desde hace muchos años la captura de flujos industriales, sin embargo, a diferencia de los otros tres procesos, ésta no considera el almacenamiento.<sup>33</sup>

Para poder realizar cualquiera de estas cuatro estrategias, es necesario el uso de tecnologías que permitan la captura de CO<sub>2</sub>. Los conocidos y usados hasta ahora, se dividen en función de los fundamentos fisicoquímicos que permiten su aplicación, cada uno con posibles variaciones.

La primera tecnología para capturar CO<sub>2</sub> se fundamenta en la absorción líquida. Este proceso se lleva a cabo en una matriz líquida -solvente- que, en contacto con la mezcla de combustión, es capaz de capturarlo, separándolo así del resto de la mezcla gaseosa. Una vez

atrapado el dióxido de carbono, para retirarlo y reciclar la matriz, se somete el sistema a modificaciones como temperatura o disminución en la presión.<sup>33,34</sup>

La adsorción es un proceso muy similar al anterior, no obstante, se ocupan matrices sólidas para la captura y separación. Funcionando a través de la unión del CO<sub>2</sub> a la superficie de un sorbente. Por lo tanto, características como gran área superficial, alta selectividad y una buena capacidad de regeneración, son criterios utilizados para la selección del material. Por lo general se usan zeolitas, carbones activados, óxidos de calcio, hidrocalcitas y zirconatos de litio. Para separar el CO<sub>2</sub> de estos adsorbentes se realizan procesos análogos a los de la absorción, modificando la temperatura o la presión. En general, la captura se da a altas presiones y la desorción se lleva a cabo al disminuir la presión hasta alcanzar 1 atm.<sup>34</sup>

Otra de las opciones ocurre mediante la separación con una membrana y altas presiones. Las membranas, dependiendo del material del cual están constituidas, tienen propiedades inherentes a él, permitiendo modular las aplicaciones. Para captura de CO<sub>2</sub>, el flujo de gases se pone en contacto con la membrana que, selectivamente, permite el paso de CO<sub>2</sub> dejando el resto de la mezcla aparte.<sup>33,34</sup>

Existen nuevas tecnologías para la separación y captura de este gas, por ejemplo, las separaciones basadas en hidratación. Ésta implica someter el flujo de gases a agua con alta presión, formando hidratos. Este proceso se fundamenta en los equilibrios de fase entre el CO<sub>2</sub> y otros gases, en el cual, la formación de hidratos a partir del CO<sub>2</sub> es mayor que otros gases como N<sub>2</sub>.<sup>34</sup>

El ciclo de consumo químico (*Chemical Looping Consumption*) es un método que requiere de un metal oxidado como acarreador. Durante el proceso, el gas de combustión se oxida en CO<sub>2</sub> y agua, mientras que el acarreador es reducido en una etapa diferente, permitiendo el reciclaje del metal. Es posible separar los productos de oxidación condensando el agua, del tal forma que se libera del CO<sub>2</sub>.<sup>34</sup>

La destilación criogénica es un proceso que se lleva a cabo a bajas temperaturas y alta presión. Basado en los diferentes puntos de ebullición de las sustancias que están formando una mezcla gaseosa es que se lleva a cabo la separación. En el caso del dióxido de carbono, la mezcla se somete a temperaturas de entre -100 y -135 °C y presiones entre 100 y 200 atm, separándolo así del resto de los gases con rendimientos de entre 90 y 95%. La principal desventaja de esta tecnología es el alto costo de implementación.<sup>34</sup>

Todas las tecnologías de separación consideran las propiedades del CO<sub>2</sub> y del contexto químico del que tenga que separarse. Entonces, las propiedades de esta molécula son fundamentales para el diseño de nuevas tecnologías o para mejorar los rendimientos de las ya existentes.

## I.II Captura de CO<sub>2</sub>

### I.II.I Dióxido de carbono

El CO<sub>2</sub>, es un compuesto formado de dos átomos de oxígeno y uno de carbono. A 1 atm y 25 °C se encuentra en estado gaseoso, si se modifica cualquiera de estos dos parámetros puede cambiar el estado físico.<sup>33</sup> La unión del carbono con los oxígenos es a través de dos

enlaces covalentes, en los que se forma una estructura lineal con enlaces dobles.

En la Figura 3 se presenta el diagrama de fases del CO<sub>2</sub> en el cual se puede observar que, a presiones bajas o cercanas a la presión atmosférica, el estado en que se encuentra este compuesto es principalmente gas. Siendo ésta la forma en la que se acumula en la atmósfera. Aunado a esto, en cualquiera de los procesos de los cuales es producido y luego liberado a la atmósfera, suele estar a altas temperaturas, por lo que es fundamental el análisis y desarrollo de tecnologías para esta fase del compuesto.

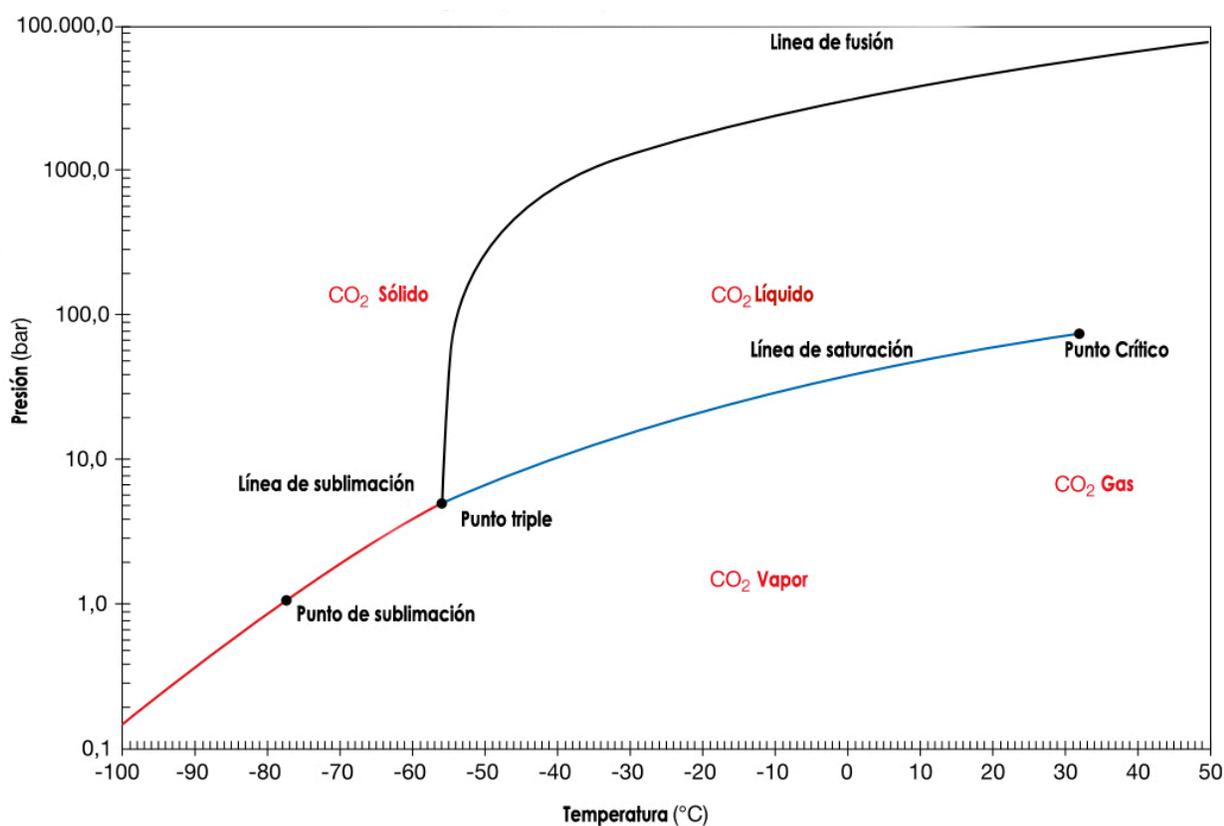


Figura 3. Diagrama de fases de CO<sub>2</sub>. Presión en función de temperatura.<sup>33</sup>

El dióxido de carbono es una molécula simétrica que presenta momento dipolar en cada enlace C=O, al haber dos de ellos y en dirección opuesta, se anulan, generando una carga neta cero y momento dipolar cero. Sin embargo, es una molécula que presenta un cuadrupolo eléctrico, ya que existen cuatro cargas puntuales en la molécula, dos positivas centradas en el átomo de C y dos negativas, una en cada oxígeno. Esta característica, habla de la posibilidad de formar interacciones como dispersiones de London, dadas entre las moléculas no polares, como el CO<sub>2</sub>.<sup>35</sup>

### I.II.II Materiales para captura de CO<sub>2</sub>

Los materiales que existen para las diversas formas de separar y capturar CO<sub>2</sub> son de diferentes naturalezas. Los de interés para este trabajo son los materiales porosos que llevan a cabo CCS basados en la adsorción. Existen en la industria adsorbentes sólidos, que en general son materiales porosos y con la posibilidad de modificar sus propiedades superficiales, con el fin de incrementar la selectividad al CO<sub>2</sub>.<sup>15</sup>

Desde 1930, aproximadamente, se utilizan aminas en disolución como tecnología de separación por absorción. En general, este proceso se realiza mediante una columna de separación, en la que las aminas en una disolución acuosa se ponen en contacto con el gas de combustión, dándose una reacción entre el CO<sub>2</sub> y las aminas. Para regenerar la columna, es decir, volver a usarla, se calienta de tal forma que se rompen las uniones covalentes previamente generadas.<sup>16</sup>

En cuanto a la adsorción, uno de las familias de materiales más populares son las Zeolitas. Estos materiales están conformados de una

red cristalina microporosa de silicatos. Pueden ser de origen natural o sintético. Los poros de estos materiales forman canales interconectados o redes entre ellos, lo cual permite la adsorción de moléculas de gases.<sup>15</sup>

Los materiales con base de carbono también son muy utilizados. Dentro de ellos existen los carbones activados, formado únicamente por átomos de carbono, a menos de que se funcionalice la superficie con otros compuestos. En el caso de la captura de gases, son útiles debido a su bajo peso y áreas superficiales y volúmenes de poro grandes. También debido a que no son sensibles a la hidratación, como si lo son las zeolitas. Se pueden usar a presión atmosférica, tienen temperaturas de desorción menores a 373 K y por tanto implican un bajo consumo de energía.<sup>15</sup>

Todos estos materiales tienen ventajas y desventajas, basadas en varios aspectos como costos y eficiencias, así como problemas de escalamiento o condiciones de operación.

### I.III Polímeros de Coordinación Porosos (PCPs)

#### I.III.I Generalidades

En las últimas dos décadas la investigación sobre polímeros de coordinación, PC, ha ido en aumento. Los PC son compuestos de coordinación con entidades de coordinación que se extienden en 1, 2 o 3 dimensiones. Una red de coordinación es un compuesto formado mediante la extensión de unidades repetidas, ya sea a través de entrecruzamientos, o extendiéndose en dos o más dimensiones. Los *MOFs (metal-organic frameworks)* son redes de coordinación porosas

con ligantes orgánicos unidos a un centro metálico.<sup>3</sup> En este trabajo nos referimos a ellos como PCPs.<sup>3</sup>

Los estudios de PCPs se realizan desde hace muchos años. Los primeros trabajos en torno a ellos fueron publicados por Hoskins y Robson, entre 1989 y 1990.<sup>36</sup> Una de las razones por la cuales aumentó el interés en estos materiales fue porque presentan reversibilidad en la adsorción. Uno de los primeros PCP sintetizados fue el MOF-5 y ahora es de los más estudiados.<sup>37</sup>

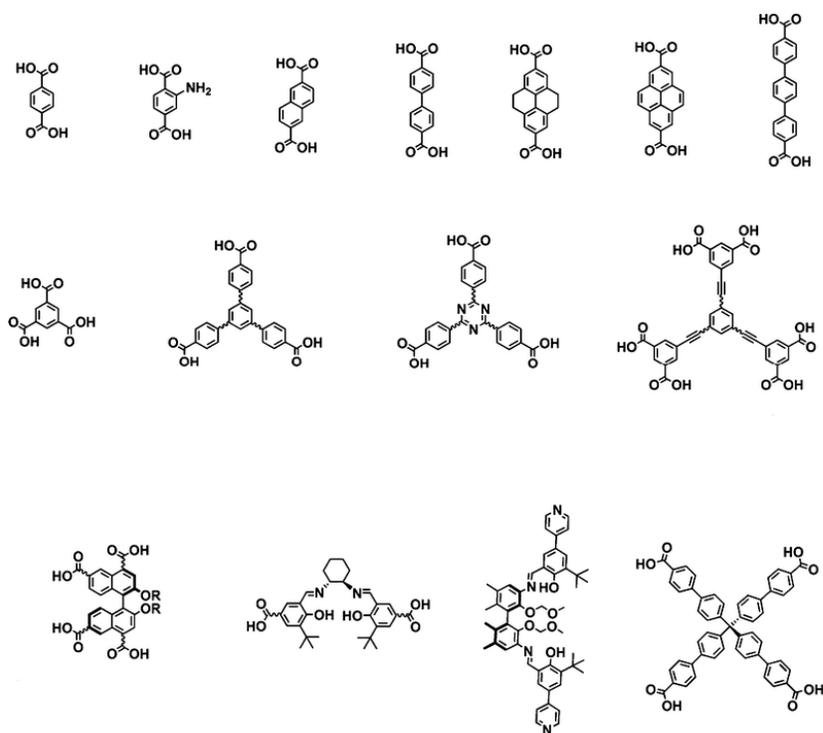


Figura 4. Ligantes comúnmente utilizados para la síntesis de PCPs.<sup>38</sup>

Los ligantes apropiados para formar parte de la estructura de los PCPs suelen ser aquellos que tengan rigidez y rotación limitada, para que puedan, una vez formando la red, mantenerse bajo esa estructura permanentemente. Los carboxilatos son los ligantes más usados; en la Figura 4 se encuentran los más comunes.<sup>38</sup> El catión metálico –con su

ambiente de coordinación– y la geometría que brindan los ligantes orgánicos, al unirse, forman las llamadas *secondary building units* (*SBU*), con esto se determina la simetría de la red.<sup>39</sup>

### I.III.II Síntesis

Existen varias rutas de síntesis reportadas para este tipo de materiales y hay muchas en desarrollo. Las rutas convencionales comprenden las que son a temperatura ambiente o *RT* (por sus siglas en inglés) y la síntesis solvotermal, que se realiza a una temperatura mayor o igual al punto de ebullición del disolvente. La temperatura es un parámetro de mucha importancia para la síntesis de estos materiales. Aunado a estas metodologías existen síntesis asistidas por microondas, mecanoquímicas, sonoquímicas y electroquímicas. Las diferencias entre los métodos radican principalmente en la fuente de energía que se aplica al medio de reacción; generando diferencias en presión, temperatura y duración de la energía aplicada a cada molécula del sistema, condicionando los resultados de la síntesis.<sup>37</sup>

Las síntesis solvotermales se llevan a cabo en recipientes cerrados, y al someterlas a temperaturas mayores al punto de ebullición del disolvente principal, se genera presión autógena dentro del recipiente de la reacción.<sup>37</sup> Cuando el disolvente que se utiliza es agua, se nombra síntesis hidrotermal. En un solo paso, todos los precursores de la reacción son añadidos al recipiente, sales inorgánicas, ligantes y disolventes.<sup>38</sup> Uno de los mayores problemas con éstos métodos de síntesis es la dificultad para escalar la producción en cantidades mayores a 1 g, no obstante, las nuevas estrategias de síntesis representan una oportunidad para facilitar este procedimiento.<sup>39</sup>

Cuando se usan microondas como fuente de energía para la síntesis de estos materiales, los tiempos de reacción disminuyen y se forman productos microcristalinos. La síntesis sonoquímica da resultados muy similares a estos. El fundamento de este método de síntesis radica en la formación de burbujas dentro de la disolución que alcanzan temperaturas de hasta 5 000 K y presiones altas, generando un ambiente dinámico de aumento y decaimiento en la temperatura local, llevando a la formación de nuevos enlaces.<sup>39</sup>

Estas técnicas continúan usando solventes, lo cual no es precisamente amigable con el ambiente.<sup>26</sup> La síntesis mecanoquímica implica poner en contacto las sales metálicas y los ligantes orgánicos en un molino de bolas, por lo tanto, el uso de disolventes no es necesario. Sin embargo, es una técnica muy nueva para PCPs y requiere de mucha investigación.<sup>39</sup>

Otro método de síntesis es la síntesis electroquímica. En este caso la fuente del catión metálico es a partir de la disolución anódica en el medio de reacción, éste contiene el ligante y una sal conductora.<sup>37</sup>

Una vez realizada la síntesis, debido a que los disolventes utilizados durante ella pueden estar ocluidos dentro de los poros del material, es necesaria la activación. La activación consiste en aplicar algún procedimiento, generalmente térmico, para desorber los remanentes de disolvente. Esto permite determinar el área superficial del compuesto. Otra forma de remover las moléculas de disolvente es realizando un intercambio con un disolvente con punto de ebullición menor, usando así temperaturas más bajas que en el proceso descrito anteriormente.<sup>38</sup>

### I.III.III Caracterización

Todos estos materiales se someten a métodos analíticos para obtener información sobre su estructura, su fase cristalina, sus componentes, tamaño de poro o área superficial. Estas características permiten identificar qué material es, también permite comparar con compuestos ya reportados o encontrar similitud entre ellos, así como definir sus propiedades.

Dentro de las técnicas analíticas empleadas está principalmente la difracción de rayos-X para obtener información sobre su estructura y fase cristalina. La difracción de rayos-X en polvos (*PXRD*, siglas en inglés) es una de las más importantes junto con difracción de rayos-X de monocristal (*SCXRD*, por sus siglas en inglés). Una diferencia importante entre estos dos tipos de análisis es el tipo de muestra que se analiza; la primera es a partir de una muestra de cristales con múltiples orientaciones y tamaños, mientras que el segundo es de un solo cristal.<sup>40,41</sup>

Existe también la espectroscopía en el infrarrojo (IR) para analizar los grupos funcionales –son las características estructurales de un grupo de átomos que forman parte de una molécula y le confieren a ésta una reactividad característica, esto en cualquier molécula de la que formen parte– presentes en el compuesto. La espectrometría de infrarrojo de transformada de Fourier (*FT-IR*, por sus siglas en inglés) es un método analítico que permite identificar los grupos funcionales del ligante y el tipo de coordinación presente entre el metal y el ligante. En un espectro de *FT-IR* se observa una señal por cada vibración. Las distintas señales se dan por la energía de los enlaces al vibrar o rotar, teniendo distintos enlaces y formas de vibrar. El espectro se obtiene en transmitancia o

absorbancia en función de número de onda. Es posible también identificar disolventes o agua dentro de la estructura.<sup>40,41</sup>

El análisis termogravimétrico (*TGA*, por sus siglas en inglés) brinda información en particular sobre la estabilidad térmica y el proceso de descomposición del material en estudio. Los *TGAs* son ensayos en los que se aumenta la temperatura a velocidad constante al mismo tiempo que se mide el cambio en masa de la muestra. Esto resulta en una correlación entre cambio de masa con respecto de la temperatura, mostrando distintos eventos durante el calentamiento, como la desorción de moléculas de agua o disolventes y la descomposición del material.<sup>40</sup>

Las isothermas de adsorción de nitrógeno representan un análisis muy importante para conocer si los materiales son porosos, y qué tipo de poro tienen –micro, meso, y macroporoso-, el volumen de poro y distribución del tamaño de poro, así como el área superficial.<sup>40</sup> El comportamiento se da por el tipo de adsorción y desorción, así como si hay interacciones fuertes o débiles entre el adsorbato y el adsorbente. De esta forma se puede identificar si un material es mesoporoso o no, si la adsorción está relacionada con un proceso de capilaridad o de una o varias capas de adsorción. Es mediante la aplicación del método Brunauer-Emmett-Teller (BET) que se determina el área superficial de los materiales a partir de la información que se generó con las isothermas.<sup>42,43</sup> Otra forma para realizar esta determinación es con el método de Langmuir. El primero se basa en multicapas y el segundo en monocapa de adsorción, por lo que los valores del área superficial son diferentes.<sup>22</sup>

Se realizan también micrografías electrónicas de barrido (*SEM*, por sus siglas en inglés). Con este análisis es posible describir la morfología y superficie de los cristales, así como estimar el tamaño de partícula. En general con una resolución de alrededor de 1 nm, para observar partículas de entre 10 y 100 nm. Esto funciona a partir de hacer incidir un rayo de electrones sobre la muestra y con un sistema de lentes, enfocarla, generando una imagen de lo que se está observando en la muestra.<sup>40</sup>

#### I.III.IV Aplicaciones

Estos materiales son muy prometedores debido a las características que se han descrito para ellos, porosidad, estabilidad térmica, entre otras. Actualmente hay tres líneas de aplicación principales, éstas son la catálisis heterogénea, la liberación de fármacos y el almacenamiento y separación de gases.

En cuanto a la aplicación como catalizadores hay muchos estudios para utilizar los PCPs, ya sea para mejorar la conversión de los productos o el rendimiento de las reacciones. La posibilidad de usarlos recae principalmente en el metal que forma parte de la estructura, sin embargo, hay estudios donde los ligantes contienen al sitio catalítico. Las reacciones que se han logrado realizar son muy diversas, ejemplos como alquilación de Friedel-Crafts en MIL-53(Al), con el catión metálico, Al (III), fungiendo como sitio catalítico, mientras que el ligante en general se funcionaliza, por ejemplo, acoplando nanopartículas y de esta forma construir sitios catalíticos. Como el caso de ZIF-8, se usa para la oxidación de CO, con nanopartículas de oro como huesped.<sup>39</sup>

La liberación de fármacos se refiere a la posibilidad de internalizar dentro de los poros de los PCPs moléculas bioactivas. Que las moléculas se puedan introducir en una estructura depende del tamaño de poro y su microambiente, abriendo la posibilidad de funcionar como sistemas de liberación de fármacos. El estudio de estos sistemas representa la posibilidad de disminuir las dosis que se utilizan para el tratamiento de las enfermedades o por ejemplo dirigir el medicamento a través del cuerpo hasta su blanco, es decir, donde sí se necesita que las sustancias actúen. En la actualidad, se han logrado introducir dentro de los PCPs sustancias como ácidos nucleicos, gases con actividad biológica, como NO (óxido nítrico), ibuprofeno y algunos antirretrovirales.<sup>19,20</sup>

En el caso de la captura y almacenamiento de gases se ha generado mucha evidencia. En este campo se estudian distintas posibilidades de construir PCPs, por un lado, los funcionalizados (es decir, que tienen añadido a su estructura grupos funcionales como -OH, -NH<sub>2</sub>, -CONH, -CF<sub>3</sub>, entre otros) y por otro la posibilidad de tener sitios de coordinación incompletos, así como la combinación de ellos.<sup>44</sup>

#### I.IV HKUST-1

El HKUST-1 (Hong Kong University of Science and Technology 1) es uno de los PCP reportados más importantes. El primer artículo sobre éste se publicó en 1999 por Chui *et al.* Éste incluso ha llegado a sintetizarse en una escala industrial, por la empresa BASF, y por tanto a comercializarse.<sup>37</sup> El nombre se le dio debido a que fue en la Universidad de Ciencia y Tecnología de Hong Kong donde se sintetizó por primera vez.

El HKUST-1 o Cu-BTC, es un PCP formado por cobre (II) y benceno-1,3,5-tricarboxilato (BTC), este último se conoce también como ácido trimésico (*TMA*, por sus siglas en inglés), en una proporción molar 3 a 2 respectivamente. A partir de estos dos componentes se forma el *SBU*, mismo que al repetirse forma una estructura cristalina tridimensional y microporosa. En la Figura 5 se muestra esquematizada la estructura molecular del HKUST-1.

El HKUST-1 tiene una estructura de poro compleja. Tiene tres tipos distintos *cage-like pores*. El más pequeño de ellos tiene una dimensión de  $\sim 4 \text{ \AA}$ , y los dos más grandes de  $\sim 10 \text{ \AA}$  y  $\sim 11 \text{ \AA}$ , respectivamente. Esto es relevante para situar al  $\text{CO}_2$  durante la adsorción, dentro de las cavidades del material. Wu y colaboradores consideran que, a partir de la información obtenida con ensayos de difracción de neutrones, esta molécula se localiza principalmente en los sitios de coordinación incompletos (*OMS*, por sus siglas en inglés), mientras que también se puede ubicar en los poros más pequeños –tipo ventana–. Las fuerzas de van der Waals son las responsables del acomodo fuera de los *OMS*, considerándose aún como fisisorción, mientras que en estos sitios, es debido a la polarización que genera la esfera de coordinación sobre el cuadrupolo del  $\text{CO}_2$  que se une a la estructura.<sup>45</sup>

Estudiando al HKUST-1 mediante microscopía de fuera atómica (*in situ AFM*) se evidenció que su formación se da a partir de unidades pequeñas como iones Cu (II) y el ion trimesato; a su vez, el mecanismo de crecimiento de cristales de este material, es del tipo *birth and spread*.<sup>46</sup>

En la estructura del HKUST-1 podemos encontrar cúmulos de dos iones Cu (II) (Figura 5 b)) unidos a través de BTC. Estos Cu(II) cuentan con

una configuración  $d^9$ , la cual favorece una coordinación cuadrada plana,<sup>47</sup> que al estar coordinados en el eje axial, donde se ubican los *OMS*, presentan el efecto Jahn-Teller,<sup>48</sup> es decir, un alargamiento de las distancias axiales, modificando así, todo el entorno de coordinación del cobre.

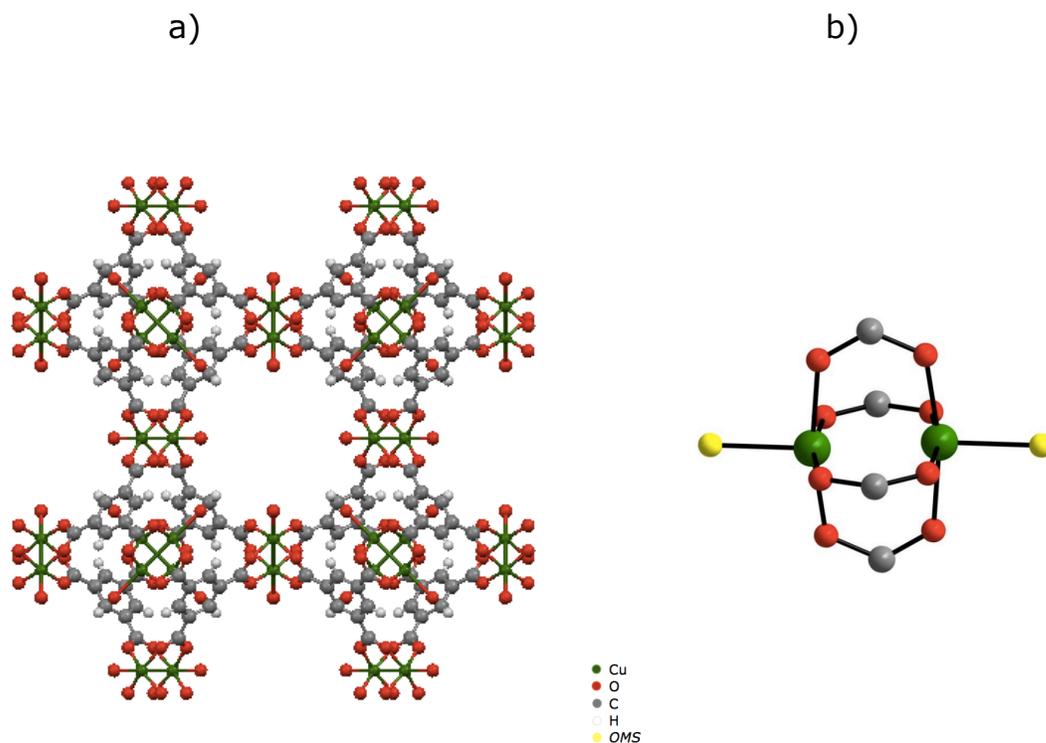


Figura 5. Estructura del HKUST-1, en la imagen a) se encuentra una vista lateral del HKUST-1 de celda unitaria<sup>66</sup> y en la b) se encuentra la propela formada por dos átomos de cobre y cuatro carboxilatos.<sup>17</sup> En los dos casos, los átomos verdes son Cu; los rojos, O; los grises, C; los blancos, H y en la imagen b) el amarillo representa los sitios de coordinación incompletos, mientras que en la a) están ocupados por O.

Este material se caracteriza físicamente por ser un polvo fino de color azul. Este color azul varía de tono dependiendo de la ocupación en la esfera de coordinación del catión metálico, Cu (II). Es decir, si se humedece con el ambiente, torna hacia un color azul turquesa mientras que el material activado tiene un tono azul oscuro, prácticamente

violeta. Esto es debido a que el material activado tiene *OMS*, modificando así la longitud de onda que emite en el espectro visible, debido a un reacomodo de los electrones en los orbitales de la esfera de coordinación al momento de ocuparse ese *OMS*.<sup>41,49</sup>

Mediante *EXAFS* se investigó qué le sucede a la propela cuando se desorben las moléculas ocluidas ( $[\text{Cu}_2\text{C}_4\text{O}_8](\text{H}_2\text{O})_2$ ), en este caso de agua –dejando libres los *OMS*–. El trabajo presentado por Prestipino y colaboradores muestra cómo existe una contracción en la estructura de la propela ( $[\text{Cu}_2\text{C}_4\text{O}_8]$ ), ya que hay cambios en el entorno de coordinación del Cu(II) como se puede ver en la Figura 6. Las distancias entre los átomos que se modifican con el proceso de desorción (de a hacia b)), son un acercamiento de  $0.14 \text{ \AA}$  entre los iones de Cu (II), y entre el Cu y el oxígeno contiguo  $0.02 \text{ \AA}$ .<sup>50</sup>

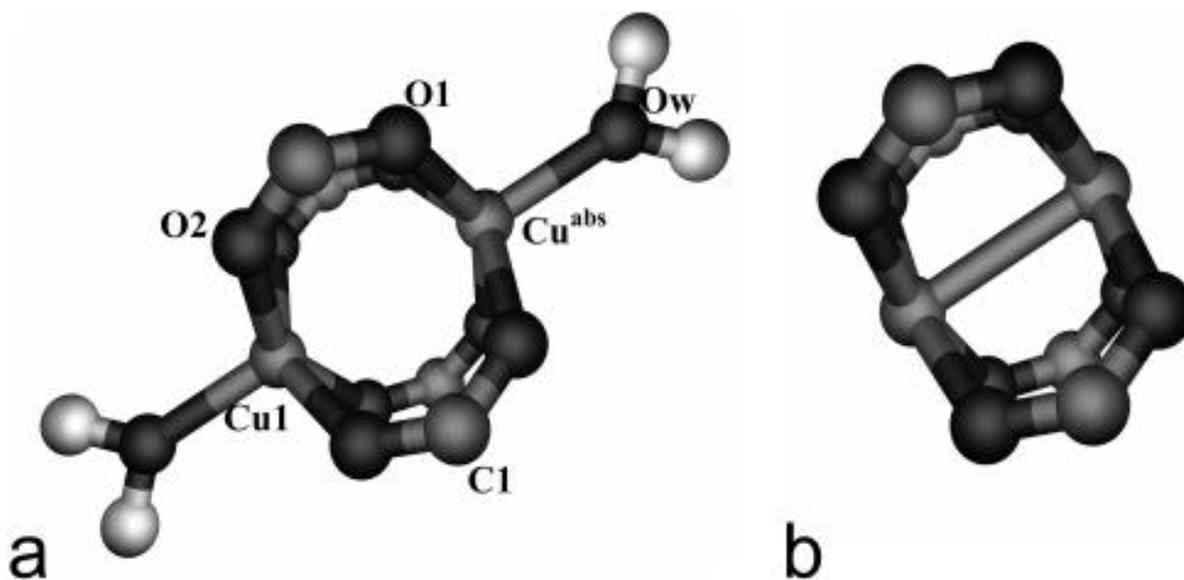


Figura 6. a) Estructura de la propela cuando tiene moléculas de agua en la esfera de coordinación del cobre. a) Propela después de desorber las moléculas de agua tras activación al vacío.<sup>50</sup>

Del HKUST-1 se puede encontrar información estructural en múltiples publicaciones. En un difractograma del material (Figura 7. a), se observa que la fase cristalina está definida principalmente por los picos de mayor intensidad ubicados en  $2\theta = 6.9, 9.6, 11.8$  y  $13.5$  en el trabajo de DeCoste y su equipo; realizado mediante *PXRD*, lo que coincide con el trabajo de Yepez.<sup>17,51,52</sup>

Otra forma es la caracterización a partir de un *TGA* (Figura 7. b), el HKUST-1 muestra en este diagrama que hay dos eventos de pérdida de masa, el primero tiene que ver con la desorción de moléculas de disolventes ocluidas en los poros y el segundo con la descomposición del material en  $\text{CO}_2$  e hidróxidos de cobre.<sup>51,53</sup>

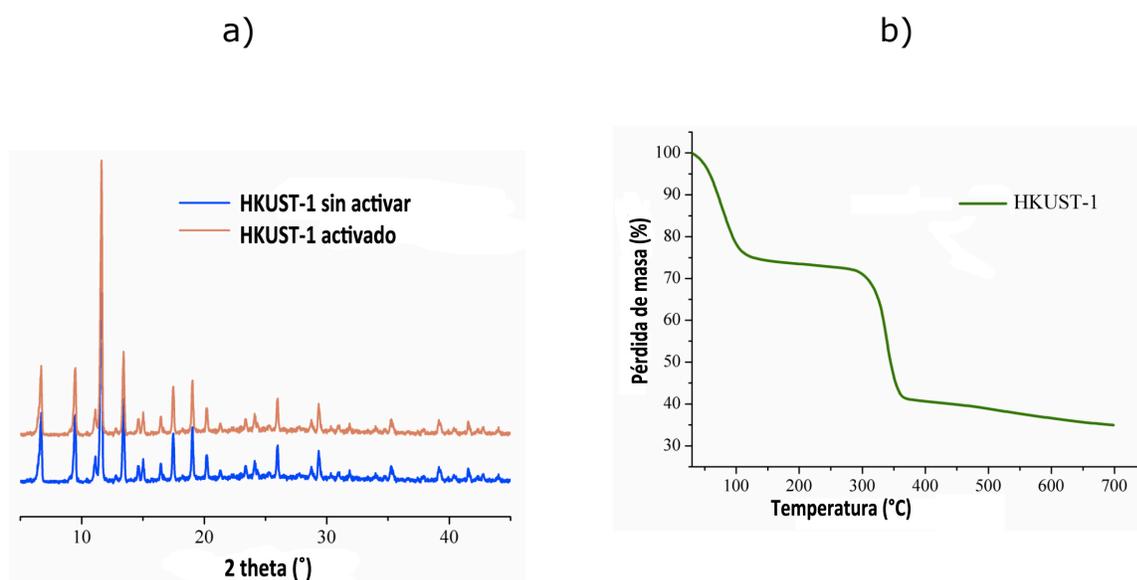


Figura 7.a) Difractograma del HKUST-1 antes y después de la activación. b) TGA del HKUST-1.<sup>17</sup>

El trabajo de Yepez y colaboradores reporta un difractograma, un *TGA* así como un análisis de *FT-IR*. Con esto, comparan los espectros antes y después de activar la muestra. La activación la realizan tanto al vacío como en presencia de aire, ambos con aumento de temperatura. Las

diferencias observadas son principalmente en una banda alrededor de los  $3\ 680\ \text{cm}^{-1}$  que demuestra la presencia de agua coordinada a los cationes metálicos; y en  $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$  la presencia de agua ocluida; estas dos bandas, al ser activado el material, desaparecen.<sup>17</sup> Esto último es de gran importancia debido a que el HKUST-1 cuenta con sitios de coordinación incompletos. Es decir, la esfera de coordinación de cada átomo de cobre tiene un sitio libre para ser coordinado. Éste es el que se ocupa por moléculas de agua o disolventes presentes en la reacción que, al ser desorbidos, permiten el mejoramiento de muchas de las aplicaciones ya estudiadas para este material.

En la literatura se han reportado muchas metodologías de síntesis para el HKUST-1. Chui y colaboradores en su trabajo de 1999, donde reportan por primera vez este material, realizan la síntesis mediante un proceso solvotermal.<sup>54</sup>

Se ha observado que la síntesis asistida por microondas permite el control de fase para el HKUST-1, resultando en un producto con mayor área superficial que las reportadas con síntesis solvotermal o electroquímica. Este PCP de cobre también ha sido sintetizado a través de síntesis mecanoquímica.<sup>39</sup> Cada método se ha probado con distintas condiciones, como tiempos de reacción y distintos disolventes.<sup>55</sup>

Se sabe que el agua afecta la estructura cristalina del HKUST-1 a distintos niveles dependiendo de las condiciones en las que se encuentre. El proceso de adsorción de agua se da en dos pasos a bajas presiones parciales; el primero se refiere a la ocupación de los OMS, mientras que en el segundo se llena el resto de los poros más grandes y los pequeños; es aquí donde se forman cúmulos de agua mediante puentes de hidrógeno. Por otro lado, está demostrado que tras

inmersión en agua por 24 h resulta en un daño irreversible a la estructura.<sup>56</sup>

Este daño se da en tres etapas a la humedad en al aire. Durante los primeros días, se satura de moléculas de agua sin presentar daños irreversibles, después de esto, comienza un proceso de hidrólisis, este se da entre 20 y 50 días, en el cual, uno de los carboxilatos queda separado de la propela en el 35% de ellas. Después de esto, un segundo carboxilato pierde la unión con la propela; por lo tanto, se presume que existen dos tipos de propela; la hidrolizada y la no hidrolizada.<sup>57</sup>

Desde nuestro conocimiento, no existe mucha información en la literatura sobre las interacciones entre el HKUST-1 y el etanol. Entre ella se menciona que esta interacción se da única y directamente sobre los *OMS*.<sup>24</sup>

Por otro lado, se sabe que al someter el HKUST-1 a un tratamiento con EtOH a 65 °C no hay cambios en la estructura del material.<sup>8</sup> La hipótesis es que una molécula de etanol coordinada al Cu(II) no permite la formación de puentes de hidrógeno a partir de ella, lo que impide la formación de redes.<sup>58</sup>

Existe evidencia de que tras degradar al HKUST-1 con distintos tratamientos con H<sub>2</sub>O, se recupera hasta un 94% la porosidad del material.<sup>53</sup>

Las posibles aplicaciones reportadas para este material son variadas. Entre ellas, las más sobresalientes están relacionadas con la captura de gases. Por ejemplo, la adsorción de CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, así como la separación de gases en mezclas de ellos.<sup>59</sup> También está reportada la

separación de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>,<sup>39</sup> la posibilidad de adsorber benceno, y simulaciones sobre la selectividad entre ese compuesto y vapor de agua,<sup>60</sup> así como la remoción de compuestos volátiles orgánicos.<sup>39</sup>

En cuanto a la catálisis existen estudios donde se utiliza el HKUST-1 como catalizador. Por ejemplo, en la oxidación del ácido trans-ferúlico a vainillina,<sup>17</sup> y con ayuda de otras sustancias, para realizar hidrólisis ácidas y oxidación de alcohol benzílico.<sup>39</sup>

## OBJETIVOS

Esta tesis tiene como objetivo general describir el comportamiento entre el material poroso HKUST-1 y el CO<sub>2</sub>, previa adsorción de etanol y agua, como medio para la captura de este gas de efecto invernadero.

Como objetivos particulares se encuentran:

1. Determinar la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> del material en estudio en distintas condiciones de etanol y agua preadsorbidos.
2. Evaluar si la presencia de éstas moléculas dentro de los poros del material deteriora la estructura cristalina.

## HIPÓTESIS

La presencia de moléculas de etanol ocluidas en los poros del HKUST-1 aumentará la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>, sin dañar la estructura cristalina del material.

## II. METODOLOGÍA

### II.I Reactivos

El HKUST-1 se adquirió como Basolite™ C300 en Sigma-Aldrich, lote número STBC4614V, en forma de polvo. El etanol utilizado se adquirió en Baker, anhidro y grado reactivo. El dióxido de carbono y el nitrógeno se utilizaron al 99.9% y 99.998% de pureza, respectivamente, adquiridos en Praxair.

### II.II Análisis termogravimétricos

El análisis termogravimétrico se realizó en una termobalanza Q500 de *TA Instruments* para estimar el intervalo de temperatura en el cual las sustancias atrapadas en los microporos del material se desorben, y para determinar el intervalo dentro cuál el material se encuentra sin moléculas ocluidas. Esto con el objetivo de determinar la temperatura de activación del HKUST-1 ideal, y las temperaturas de reactivación previa saturación con vapor de etanol.

### II.III Activación

Con base en el TGA que se realizó (Figura 10), se consideró una temperatura de 150 °C para la activar durante 2 h. Esto se hizo en una mufla Vulcan 3-550.

### II.IV Preadsorción de agua

Se denomina preadsorción de agua, debido a que se realiza antes de adsorber el CO<sub>2</sub> (adsorbato), que se desea capturar en mayor cantidad. El mismo caso para etanol.

Los ensayos de captura de CO<sub>2</sub> previa adsorción de agua se realizaron en un equipo de sorción dinámica Q5000 SA, de *TA Instruments*, el cual permite controlar la humedad relativa (0-98%) dentro de la cámara donde se encuentra el material. El rango de temperatura del equipo va de 5 a 85 °C, con una sensibilidad de 0.01 pg para la masa. Con un flujo constante de N<sub>2</sub> de 60 mL/min. Se realizaron 5 ensayos con distintas humedades relativas, es decir, la relación entre la cantidad de vapor de agua presente y la cantidad necesaria para la saturación. Estas fueron 0, 1, 5, 18 y 60%.

Una muestra de aproximadamente 10 mg, previamente activada, se monta en un porta muestras de cuarzo, el cual se introduce en la cámara del equipo donde hay un flujo constante de N<sub>2</sub>(60 mL/min). En la Figura 8 se encuentra el resumen del ensayo de preadsorción de agua y captura dinámica de CO<sub>2</sub>.

#### II.V Preadsorción de etanol

Los ensayos de adsorción de etanol (EtOH) se realizaron a partir de la muestra activada. Se colocó dentro la cámara de saturación, que consiste en un recipiente cerrado que contiene etanol coexistiendo en dos fases, líquido y vapor; hasta saturación. El vapor de etanol se pone en contacto con la muestra activada que se coloca en un portamuestra de vidrio dentro de la cámara. Una vez en contacto el vapor de etanol comienza a difundir en los poros del material, saturándolo.

Una vez realizado esto, se llevó a una termobalanza Q500 de *TA Instruments*. Para controlar la cantidad de EtOH en la muestra, se aplicaron condiciones de reactivación diferentes en el equipo. Estas fueron a 150° sin carga de EtOH, 110 °C, 160 °C, 190°C y saturación de

etanol sin reactivación, con rampa de calentamiento de 5 °C/min en atmósfera de N<sub>2</sub> (100 mL/min).

## II.VI Captura dinámica de CO<sub>2</sub>

En el caso de agua preadsorbida, la captura dinámica de CO<sub>2</sub> se realizó en el equipo Q5000 SA de *TA Instruments*. Una vez saturada la cámara con vapor de agua y bajo un flujo constante de N<sub>2</sub> (60 mL/min) se realiza un intercambio de gases entre dióxido de carbono y el anterior. Este intercambio se da en t<sub>5</sub> de la Figura 8, luego se reactiva el flujo de N<sub>2</sub>.

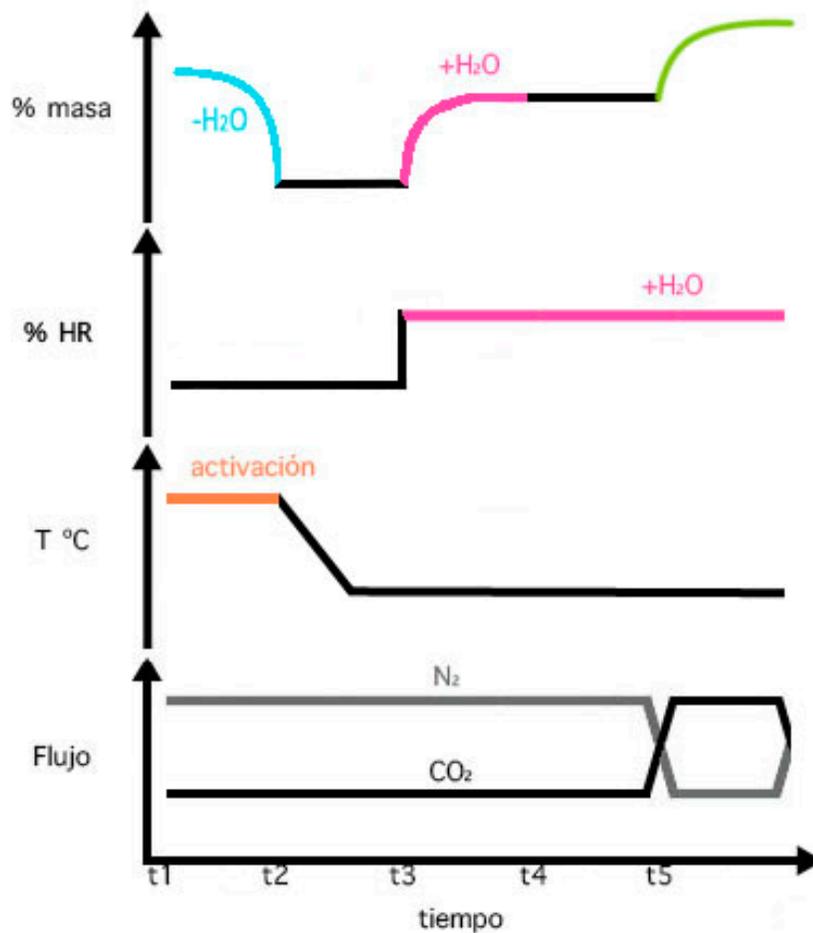


Figura 8. Resumen de procedimiento para el ensayo de captura de CO<sub>2</sub> previa adsorción de agua.

En esta figura se puede observar, en el primer diagrama de arriba hacia abajo, el efecto que tiene el experimento sobre la masa de la muestra; ésta se considera 100% (t2 a t3) justo después de una breve activación a 70 °C (1 °C/min) (Figura 8, t1 a t2). Una vez equilibrada, se introduce al sistema un flujo de vapor de agua de forma controlada automáticamente (t3 a t4). Es aquí donde se observa el primer evento de ganancia de masa debido a las moléculas de agua que se difunden hacia el interior del material. Con esta ganancia en masa, se determina qué porcentaje en masa con respecto de la muestra ha sido capturada. El siguiente evento de ganancia en masa se debe al cambio en el flujo de N<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub> (t5) ubicado en el diagrama correspondiente a flujo (Figura 8). Después de 10 minutos de captura dinámica de CO<sub>2</sub> se cierra el flujo de éste último, activando el flujo de N<sub>2</sub>. Todo el experimento se realiza a 30 °C, a excepción de la activación, que es a 70 °C, debido a que es la temperatura máxima a la que llega el equipo de forma segura.

En el caso de etanol preadsorbido, la captura dinámica de CO<sub>2</sub> se realizó en una termobalanza Q500 de *TA Instruments*, la cual permite aumentar la temperatura de forma constante para desorber la cantidad necesaria de etanol. Una vez realizado esto bajo flujos de N<sub>2</sub>, se realiza el cambio de gases a CO<sub>2</sub> para medir la cantidad capturada a partir de las diferencias en masa.

Este procedimiento se resume en la Figura 9, en donde el primer evento de pérdida de masa se debe a lo que nombramos anteriormente como reactivación. En este paso se presenta una desorción parcial del etanol ocluido en el material, controlado a través de la temperatura. La muestra dentro del equipo está en contacto con un flujo constante de N<sub>2</sub>. Una vez equilibrado a 30 °C, se procedió a realizar la captura dinámica de CO<sub>2</sub>. Una vez dado el intercambio de gases, se puede

observar que hay una ganancia en masa, correspondiente a la adsorción de CO<sub>2</sub> dentro de la muestra, al volver al flujo de N<sub>2</sub> se observa una pérdida de masa, que se debe a la desorción del CO<sub>2</sub>. En el siguiente evento se aumenta la temperatura hasta 250 °C para asegurar la desorción total del etanol preadsorbido y determinar así el 100% de masa correspondiente a la muestra vacía.

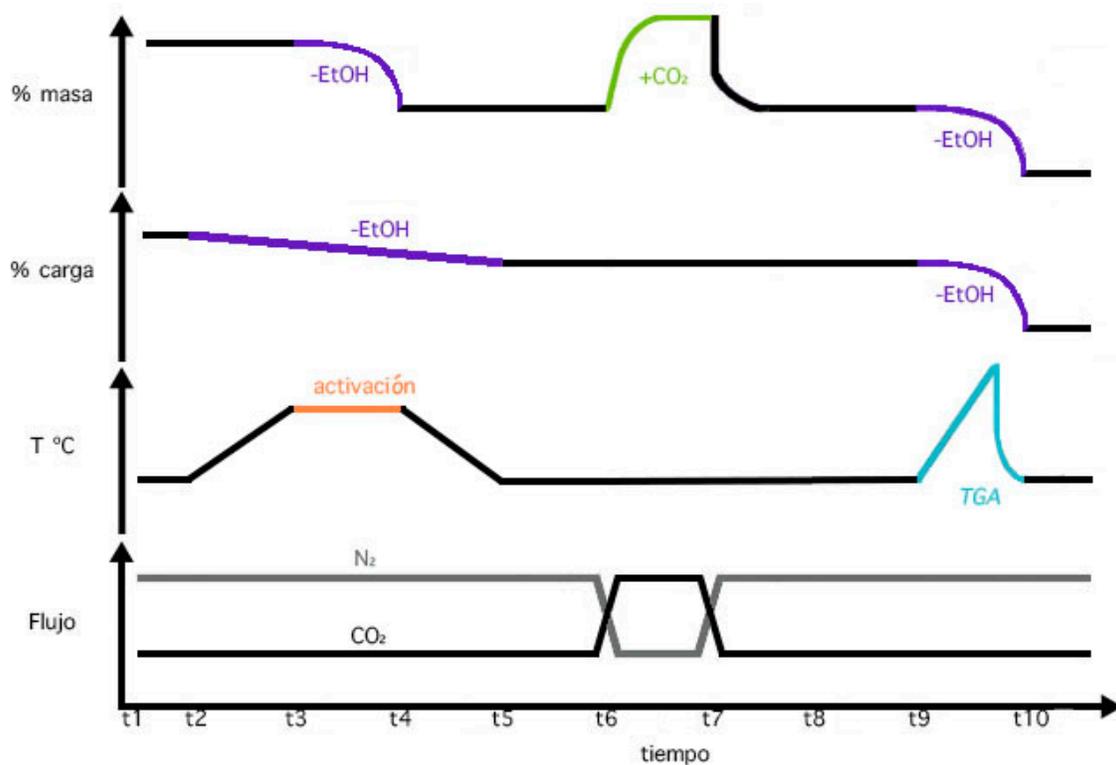


Figura 9. Resumen de procedimiento para el ensayo de captura de CO<sub>2</sub> previa adsorción de etanol.

## II.VII Difracción de rayos-X en polvos

La difracción de rayos-X en polvos se realizó con lámpara de Cu  $\lambda_{CuK\alpha}=0.154$  nm a temperatura ambiente dentro de un intervalo angular de 2° – 40° en 2 $\theta$ , con pasos de 0.02° con un filtro de Ni para K $\beta$ , en un difractómetro Rigaku Ultima IV. Las muestras se sometieron a un

tratamiento de saturación en etanol y agua líquidos por 30 días, respectivamente, y una más sin tratamiento.

## II.VIII Isoterma de adsorción de N<sub>2</sub>

La isoterma de adsorción de nitrógeno se realizó con el objetivo de determinar el área superficial y volumen de poro de la muestra para estos experimentos. Ya que para este material existe un intervalo de área superficial que va desde 1500 hasta 2100 m<sup>2</sup>/g. Esto se realizó en un equipo de adsorción Belsorp Mini II, bajo vacío y a 77 K; el área superficial se determinó con el método BET.

## II.IX Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido se utilizó para observar la morfología de los cristales de HKUST-1 y compararla con el mismo material previa exposición a los dos disolventes en cuestión. Se analizaron tres muestras, una del HKUST-1 sin tratamiento y otras dos muestras sumergidas en etanol y agua, respectivamente, durante 30 días; estas dos muestras con tratamiento, se filtraron al vacío hasta sequedad. Las muestras se montaron en una cinta de carbono. Se realizaron los experimentos en un microscopio electrónico JEOL 6000. En condiciones de alto vacío y aceleración de voltaje de 15 kV, se utilizó la modalidad *BEI* (*Backscattered Electron Imaging*).

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La activación previa a la carga de disolventes es necesaria debido a que se requiere que los poros del material estén libres de cualquier molécula ocluida y así permitir una interacción directa entre el HKUST-1 y los disolventes preadsorbidos o el CO<sub>2</sub>. La selección de temperatura de activación se hizo con base en el TGA realizado a la muestra. La Figura 10 muestra el termograma obtenido a partir de este análisis.

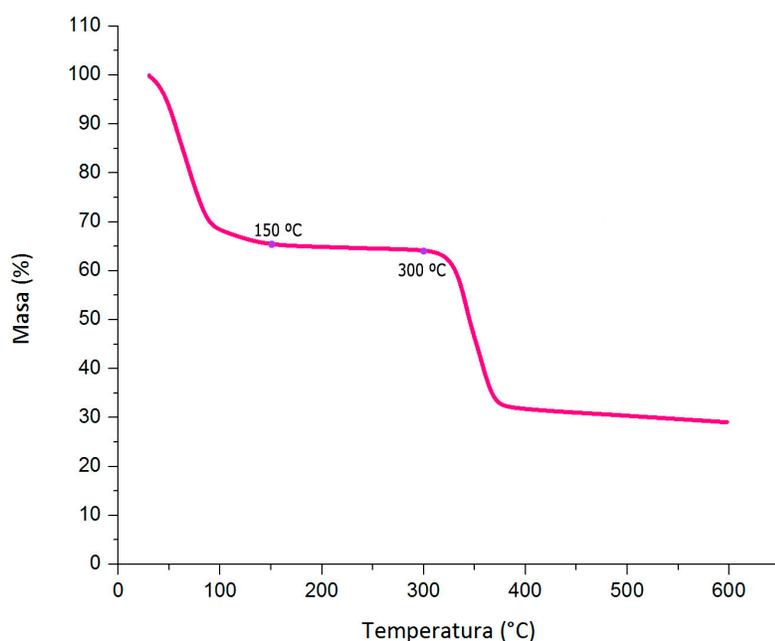


Figura 10. TGA del HKUST-1.

En la Figura 10 se puede observar que la masa del material tiene un primer evento de transformación entre ~30 y ~100 °C, debido a la desorción de moléculas ocluidas en los poros del material. Posteriormente permanece constante entre 150 y 300 °C, aproximadamente, lo que permite asegurar que la masa corresponde

únicamente al material en estudio. Una vez rebasados los 300 °C el material comienza a descomponerse en óxido de cobre y CO<sub>2</sub>.

Una vez activada la muestra se realizaron los ensayos de captura de CO<sub>2</sub>, cargando agua y etanol. La Figura 11 muestra los resultados de la captura con agua y en la Figura 12 con etanol. Las dos figuras se realizaron considerando que la muestra activada representa un 100% de masa (masa real) y a partir de ésta se calculó la cantidad de etanol o agua ocluida en el material, así como la cantidad capturada de CO<sub>2</sub>. Para determinar el porcentaje de masa ganado debido al agua y al etanol, así como la ganancia debida a la captura de CO<sub>2</sub> se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$\% \text{ en masa de CO}_2 = \frac{(D_m - A_m)(100)}{M} \quad (1)$$

$$\% \text{ en masa de disolvente} = \frac{(A_m - M)(100)}{M} \quad (2)$$

Donde D<sub>m</sub> se refiere a la masa al inicio de la desorción de CO<sub>2</sub> (último punto de Figura 8 y t7 de Figura 9); A<sub>m</sub> se refiere a la masa al inicio de adsorción de CO<sub>2</sub> (t5 y t6 de Figuras 8 y 9), y M se refiere a la masa real del material (t2 de Figura 8 y t10 de Figura 9).

La capacidad de captura del material explorada previa carga de disolventes se compara con el material en condiciones anhidras, es decir, cuando el material está vacío y libre de moléculas ocluidas. En esta condición tiene la capacidad de capturar una cantidad de CO<sub>2</sub> equivalente al 13.12% de la masa de la muestra. Esto quiere decir que si se tiene una muestra de 1000 mg, ésta puede capturar 131.2 mg de CO<sub>2</sub>.

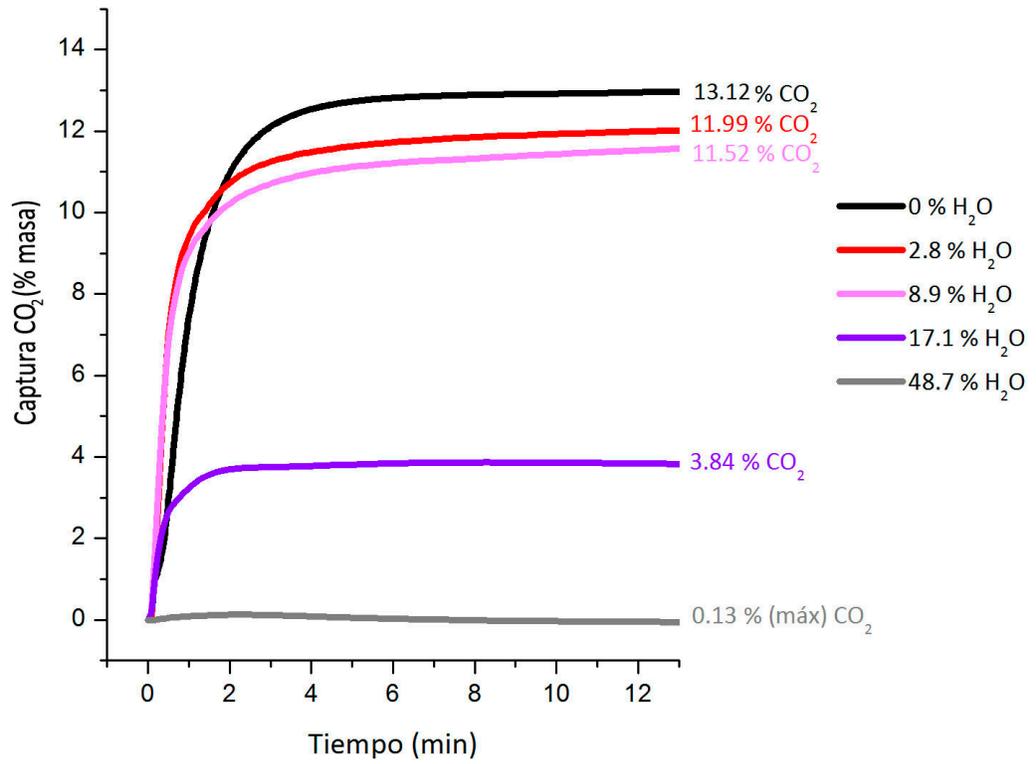


Figura 11. Captura de CO<sub>2</sub> en distintas cantidades de agua preadsorbida.

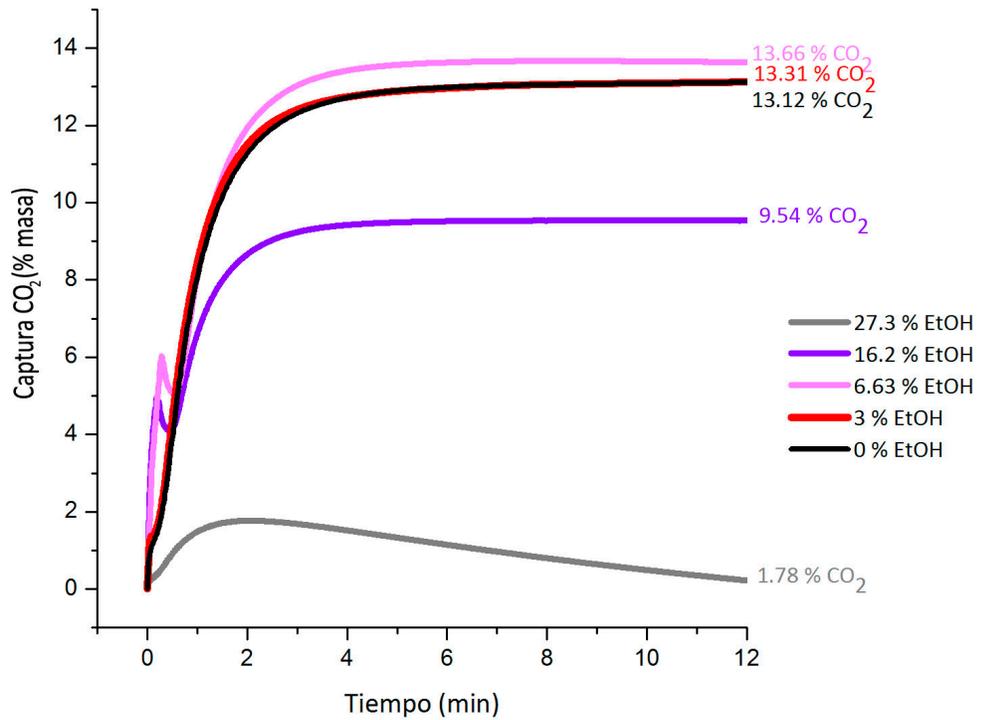


Figura 12. Captura de CO<sub>2</sub> con distintas cantidades de EtOH preadsorbido

En las Figuras 10 y 11 se observa que la saturación del HKUST-1 con disolventes preadsorbidos se da a distintas cantidades de carga para cada disolvente (línea gris), sin embargo, se limita la captura de CO<sub>2</sub> a valores por debajo de la capacidad del material anhidro. La saturación del material con agua implica un aumento del 48.7% en la masa del Cu-BTC, mientras que la saturación con EtOH representa un aumento de 27.3%; estas dos condiciones dan como resultado una captura con valores de 0.13 y 1.78% respectivamente. Éste último valor no llega a estabilizarse, pues decae hasta llegar prácticamente a cero después de pocos minutos. Esta mínima cantidad adsorbida de CO<sub>2</sub> se atribuye a la adsorción sobre la superficie externa del material como en el trabajo con InOF-1.<sup>7</sup>

Se realizaron cálculos de número de moléculas de disolvente por cada OMS, a partir de la siguiente ecuación:

$$\frac{\text{Moléculas}_{\text{disolvente}}}{\text{OMS}} = \left( \frac{M_{\text{disolvente}}}{M_{\text{HKUST-1}}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol}}{PM_{\text{disolvente}}} \right) \left( \frac{PM_{\text{HKUST-1}}}{1 \text{ mol}_{\text{HKUST-1}}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol}_{\text{HKUST-1}}}{3 \text{ mol}_{\text{Cu}^{2+}}} \right) \quad (3)$$

Donde PM se refiere al peso molecular, y M a la masa en g. Los valores para disolvente utilizados dependen si es etanol o agua.

Si se considera a los disolventes como moléculas esféricas, la gran diferencia entre los valores de saturación se debe al volumen que ocupan las moléculas de agua y etanol dentro del material. Al 48.7% de agua, existen ~5 moléculas de agua por cada cobre; mientras que al 27.3% de carga de etanol sólo se presenta ~1. Por lo tanto, se considera que la molécula de etanol debido a su diámetro cinético (4.5 Å), obstruye el acomodo de un mayor número de moléculas tanto de disolvente como de CO<sub>2</sub> dentro de cada poro. Sin embargo, permite

la adsorción de mayor cantidad de CO<sub>2</sub> que en la carga con agua, por lo que la captura en saturación es mayor con etanol preadsorbido. A su vez, el diámetro cinético del agua (2.65 Å) permite el acceso a todas las cavidades del material, incluyendo las cavidades más pequeñas (~4 Å, ~10 Å y ~11 Å).<sup>24</sup>

El siguiente punto evaluado de preadsorción o carga de disolvente fue de 16.2% y 17.1% para etanol y agua, respectivamente (línea morada). En ellos podemos observar que la capacidad de captura sigue siendo menor a la del material anhidro. Sin embargo, se logra una captura de 9.54 y 3.84% para EtOH y agua, mucho mayor que en condiciones de saturación. En este punto tenemos aproximadamente ~0.7 y ~2 moléculas de disolvente por átomo de cobre, respectivamente. Esto habla de que saturar los *OMS* no favorece la adsorción, como se puede observar en la Figura 14, en la que se encuentra marcada la región de 0 a 1 moléculas por cobre, comienza a decaer alrededor de una.

En 2.8 y 8.9% de vapor de agua preadsorbida se observa que hay un aumento sustancial con respecto del punto anterior evaluado (3.84 y 11.52% de CO<sub>2</sub>), sin embargo, sigue siendo menor que en condiciones anhidras. Esto difiere lo reportado por Yazaydin y colaboradores, ya que probaron que a bajas cargas de agua, se aumenta la captura de dióxido de carbono.<sup>5</sup> Ellos presentan el aumento considerando una carga de agua equivalente al 4% en masa, mientras que al 8% se observa una disminución con respecto del material anhidro.

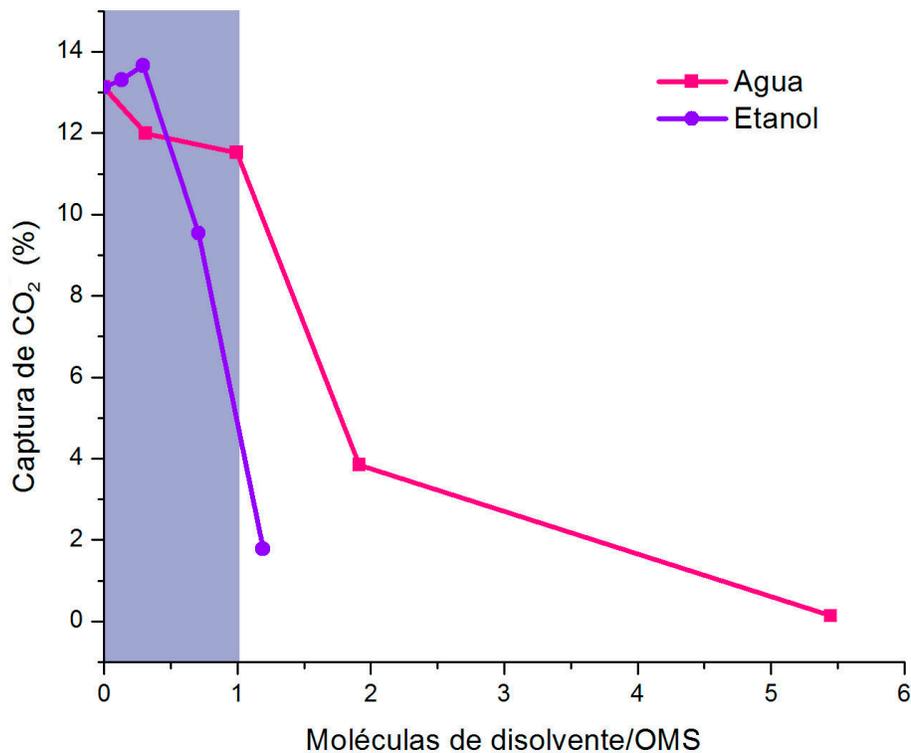


Figura 13. En esta figura se observa la relación entre la captura de CO<sub>2</sub> (% masa) con respecto de la carga de disolvente dada en número de moléculas de disolvente por OMS. La zona marcada de 0 a 1 moléculas es la de mayor interés ya que es en ese intervalo donde se mejora la capacidad de captura del material, pues aún no se han saturado los poros con disolvente.

Es posible que el máximo de captura, previa adsorción de agua, se encuentre entre los valores que se evaluaron. En ese trabajo consideran que un 4% de carga de agua involucra una molécula de agua por cada dos átomos de cobre; mientras que, en el presente trabajo, para 2.8 y 8.9% de carga de agua se tiene ~1 molécula cada tres átomos de cobre y ~1 por cada átomo de cobre respectivamente.

Cuando se preadsorbió un 3 y 6.63% en masa de EtOH, la capacidad de captura del HKUST-1 aumentó con respecto de la muestra anhidra. Debido al comportamiento de la relación entre captura y carga (Figura 13, EtOH) existirá un valor ideal de carga de etanol, que permita encontrar un máximo en la capacidad de captura, mayor al compuesto anhidro. En estos dos valores de carga de EtOH, se encuentra  $\sim 1$  molécula de etanol por cada 7.6 átomos de cobre y  $\sim 2$  moléculas cada 7, respectivamente; presentando valores de captura de dióxido de carbono de 13.31 y 13.66%. La diferencia entre la capacidad de captura es mínima, por lo que los valores de máxima adsorción de dióxido de carbono se deben encontrar en relaciones similares a ésta.

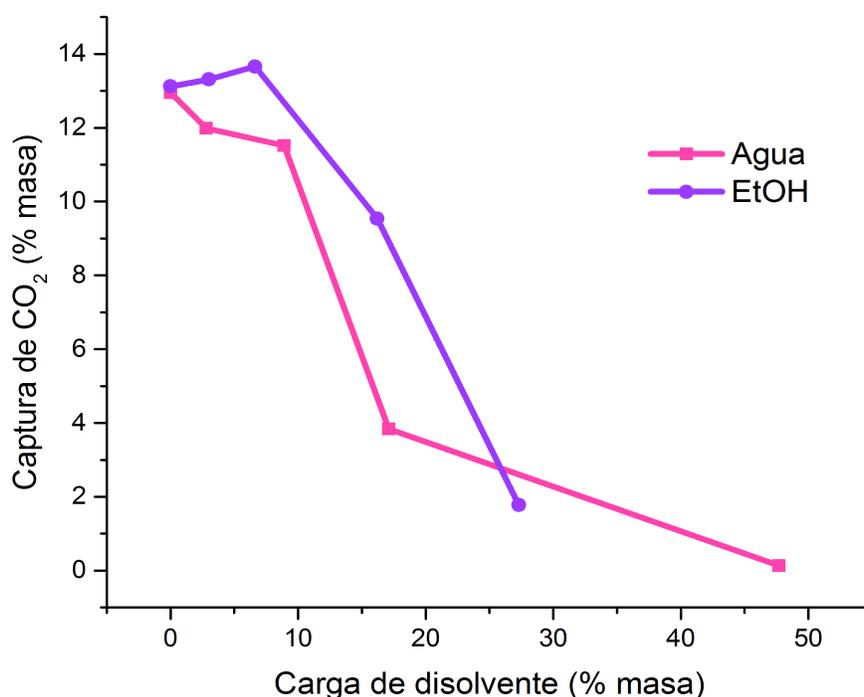


Figura 14. Captura de CO<sub>2</sub> en función de carga disolvente. La línea morada corresponde a la relación de captura de CO<sub>2</sub> con respecto de la carga de etanol, la cual presenta un máximo de captura. Mientras que la línea rosa es la correlación entre captura de CO<sub>2</sub> y carga de agua, la cual tiene una pendiente negativa sin presentar máximos de captura.

Hay una tendencia de capacidad de captura inversamente proporcional a la saturación del material. Es decir, conforme se presenta cada vez una menor cantidad de disolvente, la capacidad de captura es mayor. En el

caso del agua esto se cumple en cada una de las condiciones evaluadas, ya que ningún valor de carga de disolvente logró rebasar la capacidad de captura con el material anhidro. En la Figura 14 se observa la tendencia descrita para el caso de agua.

El caso del etanol es distinto. En la Figura 14, la línea rosa representa la relación entre la carga del disolvente y la captura de CO<sub>2</sub> ambos en % masa –con respecto de la masa real de la muestra–. Esta línea tiene una pendiente negativa. La línea morada corresponde a la misma relación, pero para la preadsorción de etanol. La cual tiene un comportamiento completamente diferente, se muestra un máximo en la captura de CO<sub>2</sub>, con inclusive dos valores por encima del anhidro.

Las moléculas de agua, debido a su diámetro cinético (2.65 Å), logran penetrar hasta las cavidades más pequeñas del material, los *cage-like pores* de ~4 Å de diámetro, por lo que se limita por completo la captura de dióxido de carbono (0.13% en masa). En el caso de etanol, debido a que es una molécula más grande (4.5 Å), no se ocluye en estos espacios. Por tanto, se favorece un reacomodo de las moléculas de CO<sub>2</sub> (3.3 Å) en presencia de etanol dentro de los poros más grandes (~10 Å y ~11 Å) permitiendo así una captura mayor a la anhidra por parte del HKUST-1.

Es necesario caracterizar el material y determinar los efectos que tienen los disolventes sobre la cristalinidad del material, ya que existe evidencia de que el HKUST-1 no es estable al agua.<sup>4,51,61</sup> Para ello se realizaron estudios de difracción de rayos-X en polvos. Los difractogramas se muestran en la Figura 15.

En la Figura 15 se puede observar que, en el caso del tratamiento con etanol, la estructura cristalina no se ve alterada, mientras que, en los casos de tratamiento con agua, se modifica por completo.

En la Figura 15, en el patrón de difracción del Basolite™ C300 (nombre comercial de HKUST-1) en el cual se puede observar que las difracciones esperadas, que permiten identificar este MOF están presentes. Estos son  $2\theta \approx 6.9, 9.6, 11.8$  y  $13.5$ .<sup>51</sup> Estas mismas cuatro difracciones características permanecen en los difractogramas correspondientes al material en contacto con EtOH por 23 h y 9 días respectivamente.

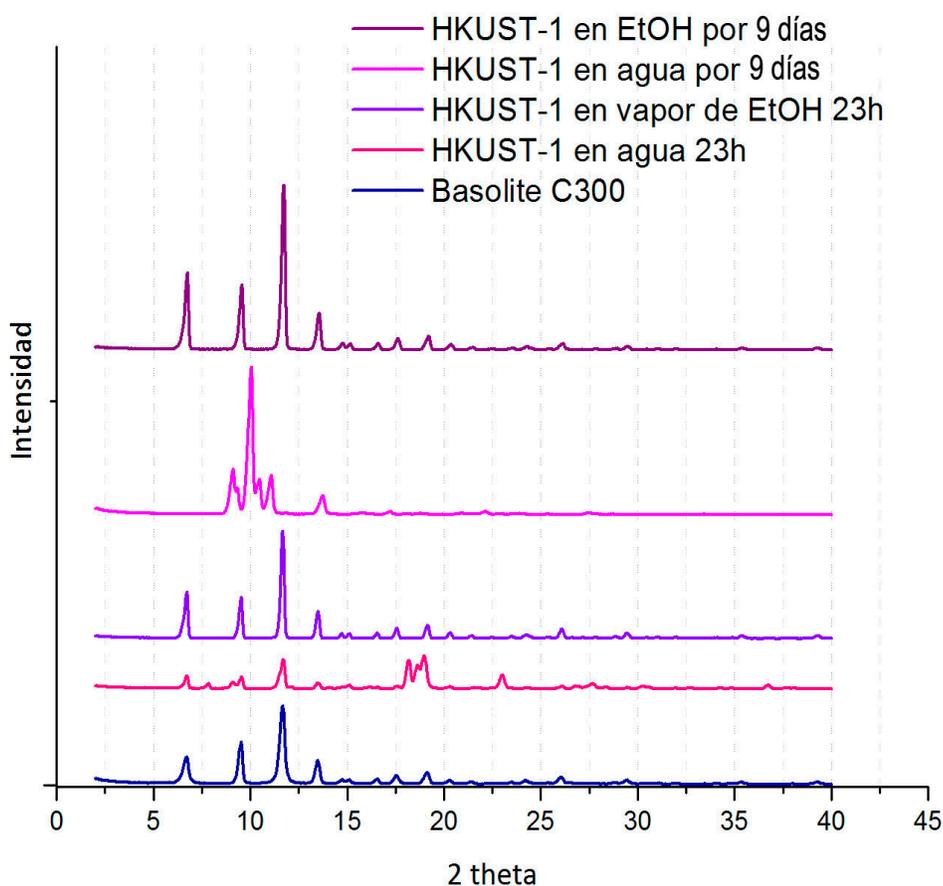


Figura 15. Difractograma de HKUST-1 después de diversos tratamientos con disolventes.

Para el caso del difractograma correspondiente al material en contacto con agua por 23 h, disminuyó la intensidad de las difracciones características, de acuerdo con lo reportado por Singh y colaboradores<sup>49</sup>, mientras que aparecieron nuevas reflexiones en  $\sim 7.5$ , justo antes de  $9.6$  y entre  $17.5$  y  $20^\circ$ ; en el difractograma correspondiente a 9 días en agua, se vuelve evidente que las cuatro difracciones características han desaparecido. Por lo tanto, la estructura cristalina del material se pierde gradualmente al ser sumergida en agua, mientras que en EtOH permanece intacta. Esto coincide con trabajos que evidencian que el HKUST-1 es inestable en condiciones de humedad relativa, perdiendo la cristalinidad<sup>51</sup>, así como cuando es sumergida en agua por 24 h.<sup>56</sup>

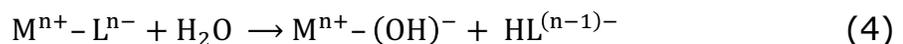
Está reportado que la descomposición del HKUST-1 debida a la presencia de agua deviene en distintas especies de hidróxidos de cobre,<sup>51,61</sup> así como en la formación de BTC.<sup>50</sup> En otros estudios reportan la formación de distintas fases de un material híbrido de cobre-oxígeno.<sup>53</sup> Aunado a esto, existe evidencia de que la presencia de etanol no afecta la estructura, incluso que puede tener un efecto protector al estar combinado con agua.<sup>8</sup>

En el trabajo realizado por Farha, Hupp y colaboradores exponen que la constante de acidez del agua, al coordinarse con el Cu (II), permite la donación de protones, mientras que en el caso de etanol no se da este proceso.<sup>58</sup> Esto apoya la idea de que la presencia de agua aumenta la posibilidad de la formación de una red de puentes de hidrógeno dentro de la estructura.<sup>56</sup>

Si consideramos el carácter de ácido o base de estos dos disolventes, encontramos que el Cu (II) del HKUST-1 funciona como un ácido de

Lewis<sup>24</sup> o de frontera –ácidos y bases duros y blandos–;<sup>62</sup> mientras que, tanto el agua como el etanol, son consideradas bases duras; y el CO<sub>2</sub> es un ácido fuerte.<sup>63</sup> En ese sentido, se explica por qué es posible la interacción con el *OMS*; la diferencia radicaría entonces en el nivel de acidez de cada disolvente; que, cuantitativamente, es posible que sea congruente con el comportamiento de cada sistema.

En el trabajo de Farha y Hupp antes mencionado, presentan que el agua tiene un pK<sub>a</sub>=14 mientras que el de EtOH es de 15.9. Es decir, casi dos órdenes de magnitud de diferencia. Esto puede explicar que, durante el proceso de descomposición del HKUST-1 en el cual se rompen los enlaces de coordinación mediante un proceso de hidrólisis, es plausible la idea de que el etanol no genere este mismo comportamiento por la diferencia entre la constante de acidez del agua y el etanol; ésta es suficiente para evitar el proceso de hidrólisis, este proceso se ejemplifica con la siguiente ecuación:<sup>64</sup>



Si bien la hipótesis anterior funciona para explicar someramente el proceso de descomposición, se considera que sienta las bases para explicar también el aumento en la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> demostrado por Yazaydin en presencia de agua.<sup>5</sup> Si hay moléculas de agua adsorbidas dentro del material, con capacidad suficiente para generar puentes de hidrógeno, habrá mayor número de sitios de adsorción al momento de adsorber CO<sub>2</sub>. Sin embargo, debido a que el etanol no genera esta red de puentes de hidrógeno, es necesario seguir elucidando qué proceso da lugar al aumento. Existe el postulado de que el etanol dentro de un microporo puede generar un efecto de cuello de botella,<sup>7</sup> en el que si se encuentra un equilibrio tal que se disminuya la

difusión de las moléculas de CO<sub>2</sub> en los espacios que quedan libres, de esa forma disminuye su volumen y energía molar, llevando a un aumento en la adsorción. Esto fue demostrado para InOF-1,<sup>7</sup> pero se considera que puede extenderse la hipótesis para este material.

Cabe mencionar que es posible desorber el CO<sub>2</sub> y los disolventes tras periodos de activación, por lo que nos habla de una adsorción física, sin embargo, es necesario considerar que existen dos tipos de adsorción para el HKUST-1, considerando el *OMS*, como un espacio libre para la adsorción química. En el trabajo de Navrotsky y colaboradores se genera evidencia sobre la entalpía de adsorción del sistema HKUST-1 y agua, así como HKUST-1 y etanol. El agua presenta tres eventos de adsorción; el primero a presenta una  $\Delta H = -119.4 \pm 0.5$  kJ/mol de H<sub>2</sub>O adsorbida; mientras que el segundo  $\Delta H = -50.2 \pm 1.8$  kJ/mol de H<sub>2</sub>O adsorbida, y el tercer es de  $\Delta H = -15.2 \pm 2.3$  kJ/mol de H<sub>2</sub>O adsorbida. En el caso de etanol reportan una  $\Delta H = -73.6 \pm 3.8$  kJ/mol de EtOH adsorbido. Esto nos permite fortalecer la hipótesis de que la adsorción de agua es un proceso más exotérmico que el del etanol en los *OMS*; por esto mismo, la desorción total de moléculas de disolvente, requiere de activación.<sup>24</sup> Por lo tanto, la unión entre el HKUST-1 y el agua es más fuerte que con EtOH, lo que nos habla de la mayor fuerza hidrolítica del agua.

En el caso del CO<sub>2</sub> está reportado el calor isostérico de 27 kJ/mol, considerado como fisisorción, así como en el caso del N<sub>2</sub> (14.5 kJ/mol);<sup>4</sup> comparable con el tercer evento de adsorción mencionado anteriormente. Será necesario generar evidencia sobre los mismos parámetros, pero considerando al etanol y la captura de CO<sub>2</sub>, todo en el mismo sistema.

Mediante estudios de difracción de neutrones y teoría de funcionales de la densidad (*DFT*, por sus siglas en inglés) se sostiene que el  $\text{CO}_2$ , al unirse a los *OMS* presenta un cambio en la longitud de los enlaces  $\text{C}=\text{O}$  y del ángulo de los mismos.<sup>45</sup>

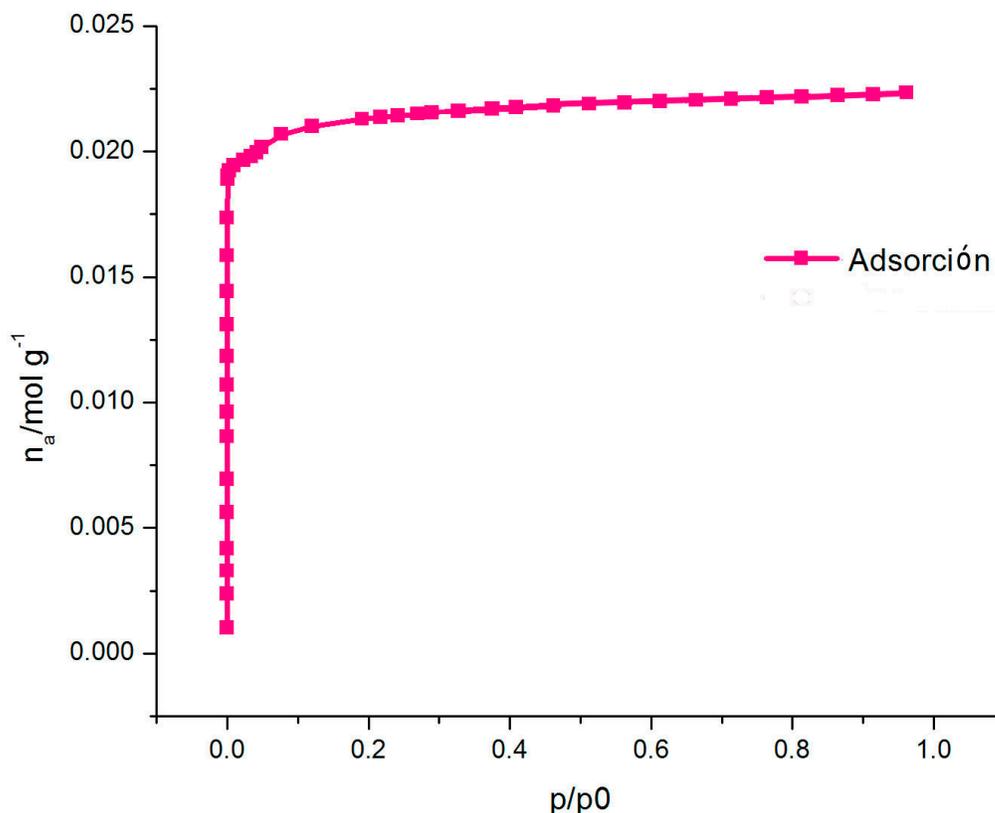


Figura 16. Isotherma de adsorción de  $\text{N}_2$ . A partir de este experimento es que se determinó el área superficial de la muestra y el volumen de poro, mediante el método BET. Éste último utilizado para realizar los cálculos de número de moléculas por *OMS*.

En la Figura 16 se observa la isoterma de adsorción de  $\text{N}_2$  con la cual se determinó el área superficial BET del HKUST-1, la cual quedó dentro del intervalo 1 500 a 2 100  $\text{m}^2/\text{g}$  con un valor de 1 821  $\text{m}^2/\text{g}$ . Con este mismo experimento se determinó el volumen total de poro que fue de 0.77  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Esta curva de adsorción es una isoterma de tipo I, con

concauidad respecto del eje  $p/p_0$ ,<sup>42</sup> la cual es típica de los materiales microporosos, como el HKUST-1. Ese volumen de poro disminuye con la previa adsorción de disolventes, modificando la difusión del  $\text{CO}_2$ .

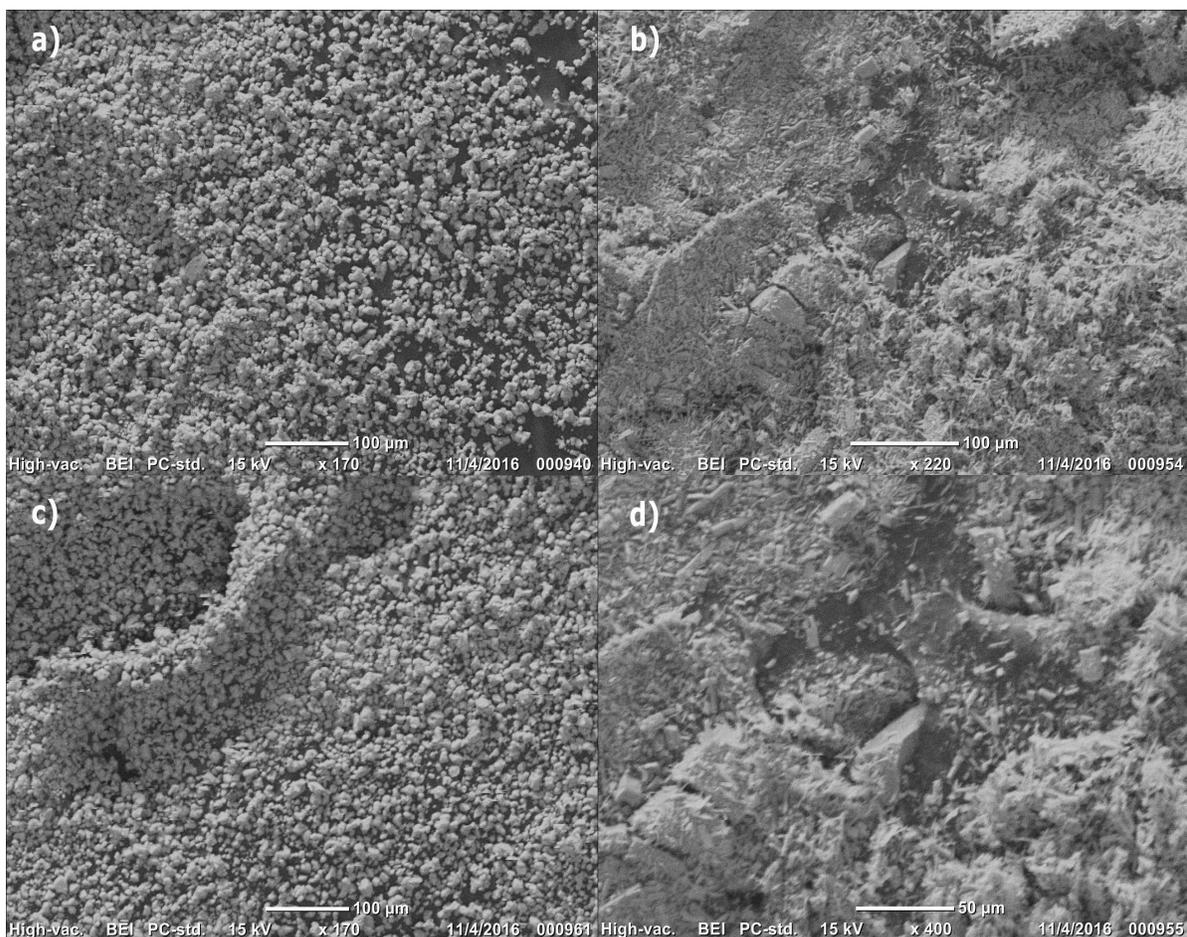


Figura 17. Imágenes de SEM del material a) sin exposición a disolventes, b) y d) tras exposición con agua durante 30 días y c) tras exposición a EtOH por 30 días.

En las imágenes generadas a partir de SEM, en la Figura 17 podemos observar cómo en la micrografía a) se presenta la morfología típica del material en estudio, es decir cristales octaédricos; mientras que en la b) se presenta una morfología totalmente distinta a la que corresponde al HKUST-1, en la que se muestran cristales con forma de aguja. En la micrografía c) podemos observar que la morfología de los cristales

presentes sigue concordando con la del material en estudio.<sup>49,65</sup> Por lo que se puede afirmar que el contacto con agua durante 30 días modifica por completo la morfología del HKUST-1, mientras que el mismo tratamiento con EtOH no la modifica. En el estudio realizado por Pérez-Ramírez, una de las estructuras en las que se descompone el HKUST-1 tiene una morfología prácticamente idéntica a la que presentamos en las micrografías de la Figura 17. b) y d).<sup>53</sup>

## CONCLUSIONES

El HKUST-1 tiene la posibilidad de ocluir moléculas de etanol dentro de su estructura. De acuerdo con los resultados, cuando se pone en contacto al HKUST-1 con vapor de etanol en la cámara de saturación, se observa un aumento del 27.3% en masa, correspondiente al material saturado, lo que equivale a  $\sim 1$  molécula de EtOH por *OMS*. En este punto, la captura de CO<sub>2</sub> es mínima (1.78% en masa).

Si el HKUST-1 no se satura; es decir, que haya menos de 1 molécula de EtOH por cada *OMS*, la captura de dióxido de carbono puede ser mayor que cuando el material se encuentra anhidro. Específicamente se observa que una proporción de  $\sim 2$  moléculas de etanol por cada 7 átomos de cobre u *OMS* es el máximo valor de captura de dióxido de carbono, con 13.7% en masa. Otro valor que supera las condiciones anhidras es cuando hay  $\sim 1$  molécula de etanol por cada  $\sim 8$  átomos de cobre, logrando una captura de CO<sub>2</sub> de 13.31% en masa.

El HKUST-1 puede ocluir una gran cantidad de moléculas de agua dentro de su estructura, hasta  $\sim 5$ , representando un aumento del 48.7% en masa. Esta proporción representa la saturación del material con agua, en la que no se logra capturar CO<sub>2</sub>.

Para el caso del agua, no se encontró ningún valor de preadsorción con el cual se supere la capacidad de capturar dióxido de carbono con respecto del material anhidro. Todo esto demostrado a través de experimentos de adsorción de CO<sub>2</sub> dinámicos.

En este sentido, se puede afirmar que, la preadsorción de moléculas de etanol permite mejorar la capacidad de captura. Esto podría extrapolarse a otros disolventes de diámetro cinético parecido al del agua y con una constante de acidez alrededor de la de etanol, tal que no disminuya la cristalinidad del material; inclusive, con la posibilidad de encontrar mejores valores de captura de CO<sub>2</sub> que los aquí determinados.

Aunado a esto, se observa que el agua afecta la cristalinidad del material, comprobado mediante *PXRD* y *SEM*. Esta afectación a su estructura lleva a la formación de hidróxidos de cobre y BTC, debido a la facilidad con la que el agua cede protones a la estructura.

En contraste, el contacto del material con EtOH no deviene en un deterioro de la estructura cristalina, comprobado mediante las mismas técnicas analíticas, debido a que la diferencia entre la constante de acidez del agua y del etanol es suficiente para evitar el proceso de hidrólisis en el caso del EtOH.

## PERSPECTIVAS

Será necesario evaluar nuevas cantidades de etanol preadsorbido para optimizar las condiciones y mejorar la capacidad de captura. Esto en el intervalo entre 0 y 1 moléculas de disolvente por OMS, ya que es ahí donde se podría encontrar un equilibrio más adecuado para este fin. Así como evaluar distintos disolventes considerando sus constantes de acidez y diámetro cinético. Evaluar la pérdida de la estructura debido a la presencia de humedad, previa adsorción de etanol en el material, y la capacidad de captura en esta u otra combinación podría representar un nuevo camino de estudio. Para mejorar la evidencia, realizar isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> después de los experimentos de captura.

Aunado a esto, es necesario encontrar o diseñar materiales que sean más baratos, ya que en la última etapa de desarrollo tecnológico se verán reflejados los altos costos de materias primas. En este caso, 10 g de Basolite™ C300 cuestan 7820 MXN (diciembre 2018).

La información sobre entalpías de adsorción o calores isostéricos nos permite comparar termodinámicamente los efectos que cada interacción tiene sobre el sistema. Resulta importante que se genere evidencia experimental considerando los distintos tipos de adsorción que presentan los materiales con *OMS*, pensando en un sistema que involucra una adsorción previa de disolventes, para luego compararla con CO<sub>2</sub>. Esto permitirá generar un panorama cada vez más completo de la termoquímica de este tipo de materiales y su aplicación en la captura de CO<sub>2</sub>.

## ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

AFOLU	Agriculture, forestry and other land use, Agricultura, silvicultura y otros usos de la tierra
AFM	<i>Atomic Force Mycroscopy</i> , microscopía de fuerza atómica
BEI	<i>Backscattered Electron Imaging</i> , escaneo de electrones retrodispersados
BTC	Benceno-1,3,5-tricarboxilato
CC	Cambio Climático
CCS	<i>CO<sub>2</sub> Capture and Storage</i> , Captura y Almacenamiento de CO <sub>2</sub>
CDR	<i>Carbón Dioxide Removal</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i> , teoría de funcionales de la densidad
EtOH	Etanol
EXAFS	<i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i>
FAO	<i>Food and Agriculture Organization of the United States</i> , Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y Alimentación
FT-IR	<i>Fourier Transformed Infrared</i> , espectrometría de infrarrojo de transformada de Fourier
GEI	Gases de Efecto Invernadero
HKUST-1	<i>Hong Kong University of Science and Technology-1</i> , nombre común del [Cu-BTC]
IR	Energía dentro del espectro Infrarrojo
MOFs	<i>Metal-Organic Frameworks</i>
OMS	<i>Open Metal Sites</i> , sitios de coordinación incompletos
PC	Polímeros de Coordinación
PCPs	Polímeros de Coordinación Porosos
PXRD	<i>Powder X-Ray Diffraction</i> , difracción de rayos-X en polvos
RT	<i>Room Temperature</i>

<i>SBU</i>	<i>Secondary Building Units</i>
<i>SCXRD</i>	<i>Single Crystal X-Ray Diffraction</i> , difracción de rayos-x en monocristal
<i>SEM</i>	<i>Scanning Electron Mycroscopy</i> , Microscopía Electrónica de Barrido
<i>SRM</i>	<i>Solar Radiation Management</i>
<i>TGA</i>	<i>Thermogravimetric Analysis</i> , análisis termogravimétrico
<i>TMA</i>	<i>Trimesic acid</i> , ácido trimésico

## ANEXOS

### Isoterma de Adsorción de Agua

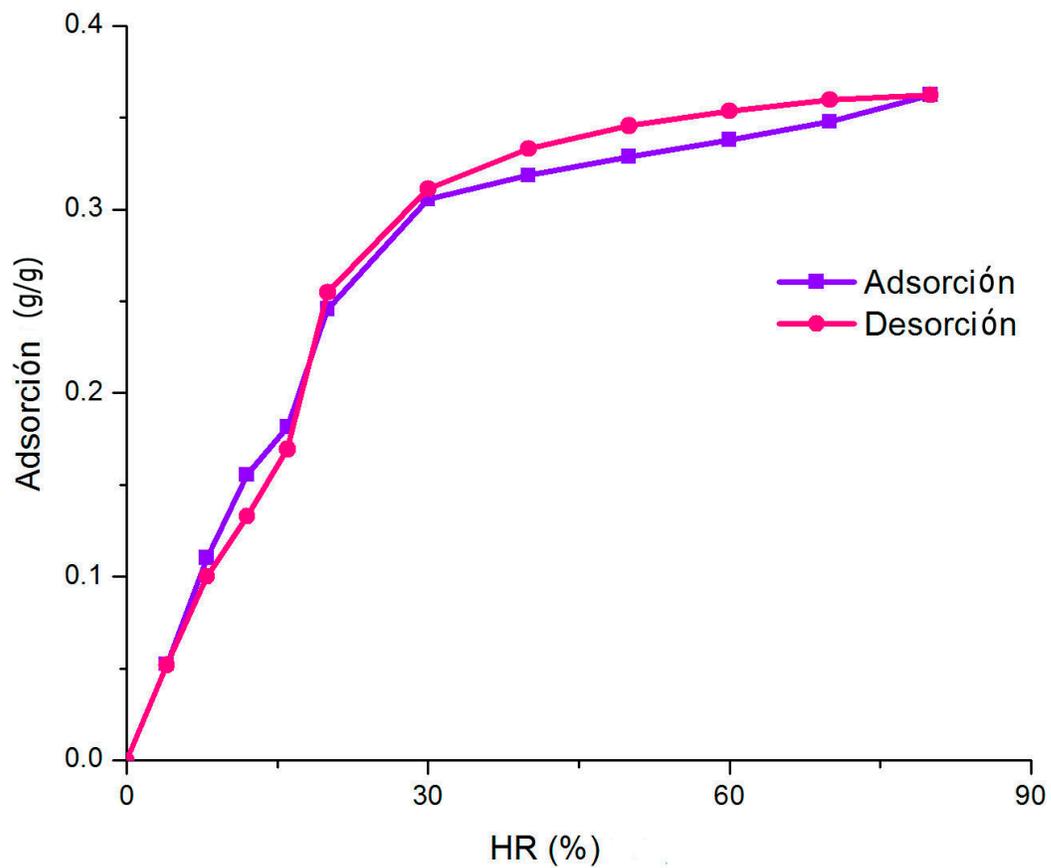


Figura 18. Isoterma de adsorción de agua 30 °C. Se realizó en un equipo de sorción dinámica Q5000 de *TA Instruments*, con aproximadamente 10 mg de muestra en portamuestra de cuarzo. Cada proceso de adsorción y desorción se realizó durante 6h. La humedad relativa se evaluó con pasos de 60 min, 4% de 0 a 20 %; 10% de 20 a 80 %. Con este experimento se eligieron los puntos a evaluar de humedad relativa para la carga de agua como disolvente.

## Difracción de Rayos-X

El fundamento de la difracción de rayos-X se basa en la ley de Bragg. Dada por la siguiente ecuación:

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (5)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda,  $d$  es la distancia entre los planos  $hkl$  y  $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos  $hkl$ . Esto llega a un detector, en el que la información se procesa ubicando el ángulo o posición de las difracciones y la intensidad relativa, dada por el número de difracciones para cada posición.<sup>40</sup>

En *PXRD* se identifica la fase cristalina o una mezcla de fases. La muestra analizada debe ser en polvo, y se prepara de forma tal que no se presente una orientación preferente en los cristales que forman el polvo; evitando así la interferencia destructiva por la intensidad de las señales. Si el difractograma no coincide con uno ya reportado, es posible que exista una mezcla de fases o un compuesto diferente al esperado. Es posible definir la dimensión de la celda unitaria.<sup>40,41</sup>

En *SCXRD* se elucida la posición de cada átomo permitiendo definir la estructura cristalina. Con esta técnica analítica se puede obtener información sobre las dimensiones de la celda unitaria, el grupo espacial, las coordenadas de los átomos, y la longitud y ángulos de los enlaces a través de irradiar los rayos-X desde todas las direcciones posibles.<sup>40</sup>

## Publicación

Los resultados y discusiones que se encuentran en este trabajo forman parte de lo reportado en este artículo:

Structure stability of HKUST-1 towards water and ethanol and their effect on its CO<sub>2</sub> capture properties.

Para el cual colaboramos varias personas:

J. Raziel Álvarez, Elí Sánchez-González, Eric Pérez, Emilia Schneider-Revueltas, Ana Martínez, Adriana Tejeda-Cruz, Alejandro Islas-Jácome, Eduardo González-Zamora e Ilich A. Ibarra.

Publicado en Dalton Transactions, 46, 9192-9200 con DOI: 10.1039/C7DT01845B

## REFERENCIAS

- (1) Buchner, B. K.; Trabacchi, C.; Mazza, F.; Abramskiesh, D.; Wang, D.; Frenk, C. A.; Atteridge, A.; Barnard, S.; Banton, G.; Bird, N.; *et al.* Global Landscape of Climate Finance 2015. **2015**.
- (2) Olivier, J. G. J.; Janssens-Maenhout, G.; Muntean, M.; Peters, J. A. H. W. *Trends in Global CO<sub>2</sub> Emissions: 2015 Report*; The Hague, 2015.
- (3) Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O’Keeffe, M.; Paik Suh, M.; Reedijk, J. Terminology of Metal–organic Frameworks and Coordination Polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1715–1724.
- (4) Al-Janabi, N.; Hill, P.; Torrente-Murciano, L.; Garforth, A.; Gorgojo, P.; Siperstein, F.; Fan, X. Mapping the Cu-BTC Metal-Organic Framework (HKUST-1) Stability Envelope in the Presence of Water Vapour for CO<sub>2</sub> Adsorption from Flue Gases. *Chem. Eng. J.* **2015**, *281*, 669–677.
- (5) Yazaydin, A. Ö.; Benin, A. I.; Faheem, S. A.; Jakubczak, P.; Low, J. J.; Richard, R. W.; Snurr, R. Q. Enhanced CO<sub>2</sub> Adsorption in Metal-Organic Frameworks via Occupation of Open-Metal Sites by Coordinated Water Molecules. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1425–1430.
- (6) Mondloch, J. E.; Karagiari, O.; Farha, O. K.; Hupp, J. T. Activation of Metal–organic Framework Materials. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 9258–9264.
- (7) Peralta, R.; Campos-Reales-Pineda, A.; Pfeiffer, H.; Alvarez, J. R.; Zárate, J. A.; Balmaseda, J.; González-Zamora, E.; Martínez, A.; Martínez-Otero, D.; Jancik, V.; *et al.* CO<sub>2</sub> Capture Enhancement in InOF-1 via a Bottleneck Effect of Confined Ethanol. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10273–10276.
- (8) Yan, X.; Komarneni, S.; Zhang, Z.; Yan, Z. Extremely Enhanced CO<sub>2</sub> Uptake by HKUST-1 Metal-Organic Framework via a Simple Chemical Treatment. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *183*, 69–73.
- (9) Sánchez-González, E.; Álvarez, J. R.; Peralta, R. A.; Campos-Reales-Pineda, A.; Tejeda-Cruz, A.; Lima, E.; Balmaseda, J.; González-Zamora, E.; Ibarra, I. A. Water Adsorption Properties of NOTT-401 and CO<sub>2</sub> Capture under Humid Conditions. *ACS Omega* **2016**, *1*, 305–310.
- (10) 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 CO<sub>2</sub> Capture Applications. *Inorg. Chem.*

- Front.* **2015**, *2*, 1080–1084.
- (11) Zárata, A.; Peralta, R. A.; Bayliss, P. A.; Howie, R.; Sánchez-Serratos, M.; Carmona-Monroy, P.; Solis-Ibarra, D.; González-Zamora, E.; Ibarra, I. A. CO<sub>2</sub> Capture under Humid Conditions in NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al): The Influence of the Amine Functional Group. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 9978–9983.
  - (12) Sánchez-Serratos, M.; Bayliss, P. A.; Peralta, R. A.; González-Zamora, E.; Lima, E.; Ibarra, I. A. CO<sub>2</sub> Capture in the Presence of Water Vapour in MIL-53(Al). *New Journal Chem.* **2016**, *40*, 68–72.
  - (13) Unidas, N. Acuerdo de París Naciones Unidas 2015. **2015**.
  - (14) Snow, R.; Snow, M. The Impact of Climate Change on Human Societies. In *Climate Change: Global Risks, Challenges and Decisions*; Cambridge University Press, 2011; pp. 101–133.
  - (15) Lee, S. Y.; Park, S. J. A Review on Solid Adsorbents for Carbon Dioxide Capture. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *23*, 1–11.
  - (16) Shakerian, F.; Kim, K.-H.; Szulejko, J. E.; Park, J.-W. A Comparative Review between Amines and Ammonia as Sorptive Media for Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture. *Appl. Energy* **2015**, *148*, 10–22.
  - (17) Yepez, R.; García, S.; Schachat, P.; Sánchez-Sánchez, M.; González-Estefan, J. H.; González-Zamora, E.; Ibarra, I. A.; Aguilar-Pliego, J. Catalytic Activity of HKUST-1 in the Oxidation of Trans-Ferulic Acid to Vanillin. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 5112–5115.
  - (18) Zhu, Q.-L.; Xu, Q. Metal-Organic Framework Composites. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5468–5512.
  - (19) Giménez-Marqués, M.; Hidalgo, T.; Serre, C.; Horcajada, P. Nanostructured Metal-Organic Frameworks and Their Bio-Related Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *307*, 342–360.
  - (20) Horcajada, P.; Chalati, T.; Serre, C.; Gillet, B.; Sebrie, C.; Baati, T.; Eubank, J. F.; Heurtaux, D.; Clayette, P.; Kreuz, C.; *et al.* Porous Metal-Organic-Framework Nanoscale Carriers as a Potential Platform for Drug Delivery and Imaging. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 172–178.
  - (21) Huxford, R. C.; Rocca, J. Della; Lin, W. Metal-organic Frameworks as Potential Drug Carriers. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2010**, *14*, 262–268.
  - (22) Sánchez-Serratos, M.; Álvarez, J. R.; González-Zamora, E.; Ibarra, I. A. Porous Coordination Polymers (PCPs): New Platforms for Gas Storage. *J. Mex. Chem. Soc.* **2016**, *60*, 43–57.
  - (23) 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 CO<sub>2</sub> Capture Applications. *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2*, 1080–1084.

- (24) Wu, D.; Guo, X.; Sun, H.; Navrotsky, A. Interplay of Confinement and Surface Energetics in the Interaction of Water with a Metal-Organic Framework. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 7562–7567.
- (25) Richardson, K.; Steffen, W.; Liverman, D. Identifying, Monitoring and Predicting Change in the Climate System. In *Climate Change: Global Risks, Challenges and Decisions*; Cambridge University Press, 2011; pp. 3–29.
- (26) Gerten, D.; Rockstrom, J.; Heinke, J.; Steffen, W.; Richardson, K.; Cornell, S. Planetary Boundaries: Guiding Human Development on a Changing Planet. *Science* (80-. ). **2015**, *347*, 1217–1217.
- (27) *IPCC, 2013: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. B. and P. M. M., Ed.; Cambridge University Press: Cambridge, UK; NY, USA, 2014.
- (28) FAO; IFAD; WFP. *The State of Food Insecurity in the World: Meeting the 2015 International Hunger Targets: Taking Stock of Uneven Progress*; 2015.
- (29) Chadwick, A. E. Climate Change, Health, and Communication: A Primer. *Health Commun.* **2015**, *31*, 782–785.
- (30) Murray, C. J. L. Joint World Bank-IHME Report Details Cost of Air Pollution. **2016**, 1–3.
- (31) Chowdhury, N.; Action, P.; Richardson, K.; Steffen, W.; Liverman, D. Integrating Adaptation, Mitigation and Sustainable Development. In *Climate Change: Global Risks, Challenges and Decisions*; Cambridge University Press, 2011; pp. 415–450.
- (32) *IPCC, 2014: Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Eickemeier, P.; Schlömer, S.; Farahani, E.; Kadner, S.; Brunner, S.; Baum, I.; Kriemann, B., Eds.; Cambridge University Press: Cambridge, UK; NY, USA, 2014.
- (33) Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. M. (eds. ).]. *IPCC, 2005: IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Metz, Bertz; Davidson, Ogunlade; de Coninck, Heleen; Loos, Manuela; Meyer, L., Ed.; Cambridge University Press: Cambridge, UK; NY, USA, 2005.
- (34) Leung, D. Y. C.; Caramanna, G.; Maroto-valer, M. M. An Overview of Current Status of Carbon Dioxide Capture and Storage Technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *39*, 426–443.
- (35) Atkins, P.; De Paula, J. *Atkins` Physical Chemistry*; 9th ed.; Oxford

- University Press: United States, 2010.
- (36) Férey, G. Hybrid Porous Solids: Past, Present, Future. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191–214.
- (37) Stock, N.; Biswas, S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933–969.
- (38) Xuan, W.; Zhu, C.; Liu, Y.; Cui, Y. Mesoporous Metal-organic Framework Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1677–1695.
- (39) Meek, S. T.; Greathouse, J. A.; Allendorf, M. D. Metal-Organic Frameworks: A Rapidly Growing Class of Versatile Nanoporous Materials. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 249–267.
- (40) Gustafsson, M. Metal-Organic Frameworks (MOFs) for Heterogeneous Catalysis, Stockholm University, 2012.
- (41) West, A. *Solid State Chemistry and Its Applications, 2nd Edition, Student Edition*; 2014.
- (42) Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. a. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. a.; Rouquérol, J.; Siemieniewska, T. Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.
- (43) Burtch, N. C.; Jasuja, H.; Walton, K. S. Water Stability and Adsorption in Metal-Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10575–10612.
- (44) Li, B.; Chrzanowski, M.; Zhang, Y.; Ma, S. Applications of Metal-Organic Frameworks Featuring Multi-Functional Sites. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *307*, 106–129.
- (45) Wu, H.; Simmons, J. M.; Srinivas, G.; Zhou, W.; Yildirim, T. Adsorption Sites and Binding Nature of CO<sub>2</sub> in Prototypical Metal-Organic Frameworks: A Combined Neutron Diffraction and First-Principles Study. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1946–1951.
- (46) Shoaee, M.; Anderson, M. W.; Attfield, M. P. Crystal Growth of the Nanoporous Metal-Organic Framework HKUST-1 Revealed by in Situ Atomic Force Microscopy. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47*, 8525–8528.
- (47) Bhunia, M. K.; Hughes, J. T.; Fettinger, J. C.; Navrotsky, A. Thermochemistry of Paddle Wheel MOFs: Cu-HKUST-1 and Zn-HKUST-1. *Langmuir* **2013**, *29*, 8140–8145.
- (48) Noro, S. Rational Synthesis and Characterization of Porous Cu(II) Coordination Polymers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 2519–2531.
- (49) Singh, M. P.; Dhumal, N. R.; Kim, H. J.; Kiefer, J.; Anderson, J. A. Influence of Water on the Chemistry and Structure of the Metal-Organic Framework Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 17323–17333.

- (50) Prestipino, C.; Regli, L.; Vitillo, J. G.; Bonino, F.; Damin, A.; Lamberti, C.; Zecchina, A.; Solari, P. L.; Kongshaug, K. O.; Bordiga, S. Local Structure of Framework Cu(II) in HKUST-1 Metallorganic Framework: Spectroscopic Characterization upon Activation and Interaction with Adsorbates. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1337–1346.
- (51) DeCoste, J. B.; Peterson, G. W.; Schindler, B. J.; Killops, K. L.; Browe, M. a.; Mahle, J. J. 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* **2013**, *1*, 11922.
- (52) Gascon, J.; Aguado, S.; Kapteijn, F. Manufacture of Dense Coatings of  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  (HKUST-1) on  $\alpha$ -Alumina. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *113*, 132–138.
- (53) Majano, G.; Martin, O.; Hammes, M.; Smeets, S.; Baerlocher, C.; Pérez-Ramírez, J. Solvent-Mediated Reconstruction of the Metal–Organic Framework HKUST-1 ( $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ ). *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 3855–3865.
- (54) 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 (80-. )*. **1999**, *283*, 1148–1150.
- (55) Loera-Serna, S.; Beltrán, H. I. An Alkaline One-Pot Metathesis Reaction to Give a  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$  MOF at R-T-, with Free Cu Coordination Sites End Enhanced Hydrogen Uptake Properties. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 10962–10972.
- (56) Küsgens, P.; Rose, M.; Senkovska, I.; Fröde, H.; Henschel, A.; Siegle, S.; Kaskel, S. Characterization of Metal–Organic Frameworks by Water Adsorption. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *120*, 325–330.
- (57) Todaro, M.; Alessi, A.; Sciortino, L.; Agnello, S.; Cannas, M.; Gelardi, F. M.; Buscarino, G. Investigation by Raman Spectroscopy of the Decomposition Process of HKUST-1 upon Exposure to Air. *J. Spectrosc.* **2016**, *2016*, 7.
- (58) Jeong, N. C.; Samanta, B.; Lee, C. Y.; Farha, O. K.; Hupp, J. T. Coordination-Chemistry Control of Proton Conductivity in the Ionic Metal–Organic Framework Material HKUST-1. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 51–54.
- (59) Chowdhury, P.; Mekala, S.; Dreisbach, F.; Gumma, S. Adsorption of  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  on Cu-BTC and MIL-101 Metal Organic Frameworks: Effect of Open Metal Sites and Adsorbate Polarity. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *152*, 246–252.
- (60) Zhao, Z.; Wang, S.; Yang, Y.; Li, X.; Li, J.; Li, Z. Competitive Adsorption and Selectivity of Benzene and Water Vapor on the Microporous Metal Organic Frameworks (HKUST-1). *Chem. Eng. J.*

- 2015**, 259, 79–89.
- (61) Todaro, M.; Buscarino, G.; Sciortino, L.; Alessi, A.; Messina, F.; Taddei, M.; Ranocchiaro, M.; Cannas, M.; Gelardi, F. M. Decomposition Process of Carboxylate MOF HKUST-1 Unveiled at the Atomic Scale Level. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 12879–12889.
- (62) Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533–3539.
- (63) Serban, B.; Kumar, A. K. S.; Cobianu, C.; Buiu, O.; Costea, S.; Bostan, C.; Varachiu, N. Selection of Gas Sensing Materials Using the Hard Soft Acid Base Theory; Application to Surface Acoustic Wave CO<sub>2</sub> detection. *Proc. Int. Semicond. Conf. CAS* **2010**, 1, 247–250.
- (64) Canivet, J.; Fateeva, A.; Guo, Y.; Coasne, B.; Farrusseng, D. Water Adsorption in MOFs: Fundamentals and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5594–5617.
- (65) Zacher, D.; Liu, J.; Huber, K.; Fischer, R. A. Nanocrystals of [Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>] (HKUST-1): A Combined Time-Resolved Light Scattering and Scanning Electron Microscopy Study. *Chem. Commun.* **2009**, 3, 1031.
- (66) Yakovenko, A. A.; Reibenspies, J. H.; Bhuvanesh, N.; Zhou, H. C. Generation and Applications of Structure Envelopes for Porous Metal-Organic Frameworks. *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, 46, 346–353.