



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

---

---

**CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN  
MATERIALES**

**CAPTURA DE CO<sub>2</sub> EN EL MATERIAL MIL-  
53(AI) EN CONDICIONES DE POST-  
COMBUSTIÓN: LA INFLUENCIA DE LA  
HUMEDAD RELATIVA**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**LICENCIADA EN TECNOLOGÍA**

PRESENTA :

**MAYRA ALEJANDRA  
SÁNCHEZ SERRATOS**

**ASESOR:**

**DR. ILICH ARGEL IBARRA ALVARADO**

**JURIQUILLA, QRO.**

**2015**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
 CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA  
 FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES, CUAUTITLÁN  
 LICENCIATURA EN TECNOLOGÍA



Votos Aprobatorios

COMITÉ ACADÉMICO DE LA  
 LICENCIATURA EN TECNOLOGÍA

Presente

En cumplimiento del Artículo 26 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la Tesis de título

Captura de CO<sub>2</sub> en el material MIL-53(AI) en condiciones de post-combustión:  
 que realizó el (la) pasante la influencia de la humedad relativa.

Mayra Alejandra Sánchez Serratos

con número de cuenta: 40802343-6, bajo la opción de titulación por Tesis y Examen profesional en la Licenciatura en Tecnología.

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dr. Ernesto Rivera García	
VOCAL	Dra. Miriam Rocío Estévez González	
SECRETARIO	Dr. Enrique Lima Muñoz.	
1er. SUPLENTE	Dr. Illich Argel Ibarra Alvarado	
2º SUPLENTE	Dr. Eduardo González Zamora	

Atentamente  
 "POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

UNAM, Campus Juriquilla, Oro. a 9 de febrero de 20 16.

## Gracias

*A mis padres, Martha Serratos y Guillermo Sánchez, por su apoyo incondicional, por ser mi mayor ejemplo y enseñarme que siempre es posible salir adelante. Ustedes son mi más grande motor.*

*A mis hermanos, Jhónathan y Esmeralda, por recordarme que a veces no debo tomarme la vida tan enserio.*

*A Andrés, por todo tu amor, por estar siempre a mi lado y no dejar de creer en mí.*

*A ustedes dedico este trabajo.*

El presente trabajo de tesis se realizó en los laboratorios L-E-101 y L-E-102 del **Instituto de Investigaciones en Materiales** de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Para la realización de este proyecto se contó con el apoyo de los proyectos de investigación CONACyT (212318), PAPIIT UNAM (IN100415) y con la beca de Ayudante de Investigador por parte del Sistema Nacional de Investigadores.

# ÍNDICE

---

<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>VII</b>
<b>ABREVIATURAS</b>	<b>VIII</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>X</b>
<b>OBJETIVOS</b>	<b>XI</b>
<b>HIPÓTESIS</b>	<b>XI</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1.1. EVIDENCIA DEL CAMBIO CLIMÁTICO</b>	<b>1</b>
1.1.1. OCÉANOS	1
1.1.2. NIVEL DEL MAR	1
1.1.3. CRIÓSFERA	2
<b>1.2. IMPACTO DEL CAMBIO CLIMÁTICO</b>	<b>2</b>
<b>1.3. EL EFECTO INVERNADERO</b>	<b>4</b>
1.3.1. GASES DE EFECTO INVERNADERO Y EL CALENTAMIENTO GLOBAL	4
1.3.2. GASES DE EFECTO INVERNADERO EN MÉXICO	7
<b>1.4. ACCIONES ANTE EL CALENTAMIENTO GLOBAL: CAPTURA DE CO<sub>2</sub></b>	<b>7</b>
1.4.1. SISTEMAS DE CAPTURA DE CO <sub>2</sub>	8
1.4.2. TECNOLOGÍAS EXISTENTES PARA LA CAPTURA DE CO <sub>2</sub>	9
1.4.3. APLICACIÓN DE LA CAPTURA DE CO <sub>2</sub>	12
<b>2. MARCO TEÓRICO</b>	<b>13</b>
<b>2.1. MATERIALES POROSOS</b>	<b>13</b>
<b>2.2. POLÍMEROS DE COORDINACIÓN POROSOS (PCPs)</b>	<b>14</b>
2.2.1. TERMINOLOGÍA	14
2.2.2. DESCRIPCIÓN Y PROPIEDADES DE LOS PCPS	16
2.2.3. SÍNTESIS	21
2.2.4. ACTIVACIÓN	23
2.2.5. MODIFICACIÓN POST-SINTÉTICA	24
<b>2.3. CARACTERIZACIÓN DE PCPS</b>	<b>25</b>
2.3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	25
2.3.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	26

2.3.3.	ADSORCIÓN DE N <sub>2</sub>	27
<b>2.4.</b>	<b>APLICACIONES DE PCPS</b>	<b>29</b>
2.4.1.	CATÁLISIS	29
2.4.2.	BIOMEDICINA	29
2.4.3.	SEPARACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE GASES	30
<b>2.5.</b>	<b>CAPTURA DE CO<sub>2</sub> EN PCPS EN CONDICIONES DE POST-COMBUSTIÓN</b>	<b>30</b>
2.5.1.	ANTECEDENTES	30
2.5.2.	PCPS ESTABLES EN AGUA	31
2.1.1.	PCPS Y CAPTURA DE CO <sub>2</sub> EN PRESENCIA DE AGUA	32
<b>2.2.</b>	<b>MIL-53(Al)</b>	<b>34</b>
<b>3.</b>	<b>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	<b>36</b>
<b>3.1.</b>	<b>SÍNTESIS</b>	<b>36</b>
3.1.1.	CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA SINTETIZADA	37
<b>3.2.</b>	<b>ACTIVACIÓN</b>	<b>37</b>
<b>3.3.</b>	<b>ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub> EN CONDICIONES ANHIDRAS, MODO DINÁMICO</b>	<b>38</b>
<b>3.4.</b>	<b>ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub> EN CONDICIONES DE HUMEDAD RELATIVA, MODO DINÁMICO</b>	<b>38</b>
<b>3.5.</b>	<b>DIFRACCIÓN DE RAYOS-X</b>	<b>39</b>
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>40</b>
<b>4.1.</b>	<b>CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA</b>	<b>40</b>
<b>4.2.</b>	<b>ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub> EN CONDICIONES ANHIDRAS</b>	<b>41</b>
<b>4.3.</b>	<b>ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub> EN CONDICIONES DE HUMEDAD RELATIVA</b>	<b>43</b>
<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>51</b>
	<b>REFERENCIAS</b>	<b>52</b>
	<b>ANEXO 1</b>	<b>57</b>
	CO <sub>2</sub> CAPTURE IN THE PRESENCE OF WATER VAPOUR IN MIL-53(Al)	57

# AGRADECIMIENTOS

---

Al Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado, por permitirme formar parte de su grupo de investigación, por sus consejos y todo el apoyo brindado.

A los miembros del jurado: el Dr. Ernesto Rivera Muñoz, la Dra. Miriam Rocío Estévez González, el Dr. Enrique Lima Muñoz y el Dr. Eduardo González Zamora, por sus valiosas aportaciones al presente trabajo.

Al Dr. Enrique Lima Muñoz y al CONACYT, por su apoyo con la beca de Ayudante de Investigador.

Al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea, por las facilidades brindadas para la realización de los experimentos en los laboratorios L-E-101 y L-E-102.

A la Dra. Brenda Cecilia Alcantar Vázquez y la Dra. Margarita Judith Ramírez Moreno, por su apoyo en el trabajo de laboratorio y la asesoría en la utilización de los equipos.

A la M. en C. Adriana Tejeda Cruz por su asesoría técnica en la caracterización de las muestras por difracción de rayos-X, en el laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto de Investigaciones en Materiales.

A mis compañeros del grupo de investigación Juan, Ricardo, Antonio, Raziél, Elí y Gerardo, por su apoyo y amistad durante el trabajo de investigación.



# ABREVIATURAS

Al(OH)(BDC)	Dicarboxilato de aluminio
BDC	1,4-bencenodicarboxilato
BET	Brunauer-Emmett-Teller
EI	Efecto Invernadero
GEI	Gases de Efecto Invernadero
HR	Humedad Relativa
MOCFs	Metal – Organic Coordination Frameworks
MOFs	Metal – Organic Frameworks
MPS	Modificación Post – Sintética
PCPs	Polímeros de Coordinación Porosos
PCs	Polímeros de Coordinación
ROC	Radiación de Onda Corta
ROL	Radiación de Onda Corta
SBU	Secondary Building Unit
scCO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono supercrítico
USCUSS	Uso del Suelo, Cambio de Uso del Suelo y Silvicultura

# RESUMEN

---

En los últimos años, una nueva clase de materiales, llamados Polímeros de Coordinación Porosos (PCPs), formados por centros metálicos y ligantes orgánicos ha atraído la atención de diversos investigadores. Su carácter poroso, gran área superficial y la oportunidad de modificar su superficie hacen de estos materiales candidatos muy atractivos para diversas aplicaciones. Además, su naturaleza híbrida ofrece una variedad prácticamente infinita de posibles estructuras.

Una de las aplicaciones más prometedoras es el almacenamiento de gases, particularmente la captura de CO<sub>2</sub>, como una posible solución ante el calentamiento global. El presente trabajo explora la capacidad del PCP llamado MIL-53(Al) de capturar CO<sub>2</sub> en condiciones de post-combustión. Los experimentos realizados buscan emular las condiciones reales de este proceso, tomando en cuenta la presencia de agua en el flujo de CO<sub>2</sub>.

Se comprobó que el material MIL-53(Al) puede capturar CO<sub>2</sub> en presencia de agua sin que su estructura se vea afectada. Igualmente, se demostró que el agua puede mejorar la captura de CO<sub>2</sub> en este material, obteniéndose un valor de captura mayor que en condiciones anhidras. A 30 °C y 20% de humedad relativa este material captura 5.2% de CO<sub>2</sub> en peso; mientras que en ausencia de agua la captura es sólo de 3.5%.

# ABSTRACT

---

Over the past years, an emerging class of materials, named Porous Coordination Polymers (PCPs), formed by metal nodes and organic linkers have attracted the attention of scientists. Their porous structure, large surface area and tunable surface make these materials promising candidates for different applications. Moreover, their hybrid nature offers an almost infinite variety of possible structures.

One of the most attractive applications is gas storage, particularly CO<sub>2</sub> capture, as a solution to global warming. This work explores the CO<sub>2</sub> adsorption capacity of the PCP MIL-53(Al) under post-combustion conditions. We carried out a series of experiments emulating a more realistic scenario, taking into account the presence of water on the flue gas.

We have confirmed that the presence of water does not avoid the CO<sub>2</sub> capture in the material MIL-53(Al), neither affects its structure. In addition, we have demonstrated that water can enhance the CO<sub>2</sub> capture in this material, obtaining a higher uptake value under humid conditions than in the absence of water. At 30 °C and 20% relative humidity, the total uptake was 5.2 wt%, whereas in anhydrous conditions the total uptake was 3.5 wt%.

# OBJETIVOS

---

El objetivo general del presente trabajo es caracterizar el comportamiento del material MIL-53(Al) en un escenario cercano a las condiciones de un proceso post-combustión.

Como objetivos particulares se tiene:

- Sintetizar el material MIL-53(Al) mediante un proceso de flujo continuo.
- Determinar la captura de CO<sub>2</sub> en el material MIL-53(Al) en condiciones anhidras a diferentes temperaturas mediante experimentos de captura dinámicos.
- Determinar la captura de CO<sub>2</sub> en el material MIL-53(Al) en condiciones de humedad relativa a diferentes temperaturas mediante experimentos de captura dinámicos.

# HIPÓTESIS

---

La interacción de los grupos hidroxilo en la estructura del material MIL-53 (Al) con las moléculas de agua presentes en un flujo de gases en condiciones de post-combustión favorece la captura de CO<sub>2</sub>.

# 1. INTRODUCCIÓN

---

Uno de los grandes problemas ambientales actuales es el cambio climático observado en las últimas décadas. Podemos tomar la definición de cambio climático de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el cambio climático [1]: "...se entiende un cambio de clima atribuido directa o indirectamente a la actividad humana que altera la composición de la atmósfera mundial y que se suma a la variabilidad natural del clima observada durante períodos de tiempo comparables."

Dentro de la definición anterior, se toma como principal causa la actividad humana y gran parte de la comunidad científica concluye que los seres humanos hemos provocado este cambio que, de seguir así, podría tener consecuencias irreversibles para la vida en el planeta [2].

## 1.1. EVIDENCIA DEL CAMBIO CLIMÁTICO

Desde 1950 se han presentado cambios en el sistema climático sin precedentes en la historia reciente del planeta [3]. Se han tomado diversos indicadores para estudiar tales cambios, a continuación se describen los más relevantes.

### 1.1.1. Océanos

Desde el inicio de la era industrial, el incremento de las concentraciones de CO<sub>2</sub> ha dado como resultado la acidificación de los océanos, observándose así una disminución en los niveles de pH. En promedio, este pH ha disminuido 0.1 unidades (de 8.2 a 8.1) desde 1765, lo que representa un aumento del 26% en el nivel de acidez del mar [3], [4].

Por otro lado, se ha observado un incremento en la temperatura de los océanos, en el área cercana los continentes. Esta temperatura ha aumentado en un  $0.11\% \pm 0.2$  °C por década de 1971 a 2010 [3]. Además, se han detectado cambios en la salinidad de los océanos: en regiones de alta salinidad en la superficie donde predomina la evaporación, el agua se ha vuelto aún más salina; y en regiones donde predomina la precipitación, el agua se ha vuelto más dulce [3]. Observar y entender las tendencias en la salinidad de los océanos resulta importante, ya que al existir cambios en ésta la capacidad del océano para almacenar carbón y calor se ve afectada, repercutiendo así en el sistema climático [4].

### 1.1.2. Nivel del mar

Por más de 150 años, se han realizado mediciones del nivel del mar con la ayuda de mareómetros y desde poco más de 20 años por medio de radioaltímetros satelitales. Considerando las posibles variaciones regionales (como deformaciones en las cuencas oceánicas o cambios no

uniformes en la densidad) la evidencia apunta a un aumento en el nivel del mar como resultado del calentamiento del océano y el derretimiento de capas de hielo, ambas consecuencias del cambio climático. El registro histórico de los mareógrafos señala que, entre los años 1901 y 2010, el nivel del mar aumentó en promedio  $1.7 \pm 0.2$  mm por año. Este valor aumentó a  $3.2 \pm 0.4$  mm al año entre 1993 y 2010 [3 - 4].

### 1.1.3. Criósfera

El término criósfera (del griego kryos, hielo) se utiliza para referirse a todas las regiones sobre y debajo de la superficie terrestre y el océano donde haya agua en estado sólido, esto incluye hielo marino, nieve, glaciares, icebergs, placas o bloques de hielo y permafrost (hielo perpetuo) [4]. Estas zonas han sufrido cambios considerables como consecuencia del cambio climático, evidencia de ello es la pérdida de masa que diversas áreas del planeta han presentado.

Las mayores pérdidas de masa por unidad de área en las últimas cuatro décadas se han registrado en Patagonia, Alaska, el noroeste de Estados Unidos el sudoeste de Canadá, los Alpes Europeos y el Ártico. Además, se considera que la pérdida de masa de Alaska y el Ártico ha contribuido de manera importante al aumento del nivel del mar [4]. Particularmente, se estima que la extensión del Ártico ha disminuido en un intervalo de 3.4% a 4.1% por década desde 1979 [3].

## 1.2. IMPACTO DEL CAMBIO CLIMÁTICO

En décadas recientes, los cambios anteriormente descritos han causado impactos en los sistemas naturales y humanos en todos los continentes y en los océanos; lo que demuestra la sensibilidad del equilibrio nuestro planeta a los cambios del clima. En la Figura 1-1 podemos observar cómo se han expandido estos impactos a lo largo de todo el globo. Estos datos han sido recopilados de la literatura publicada de 2001 a 2010 referente a las investigaciones sobre el cambio climático [3]. A continuación se resumen los impactos más significativos presentados en la Figura 1-1:

- En algunas regiones, los cambios en las precipitaciones o el derretimiento de la nieve y el hielo alteran los ciclos hidrológicos, afectando a su vez los suministros de agua (en cantidad y calidad) [3].
- Muchas especies de agua dulce y marinas terrestres han cambiado sus áreas geográficas, actividades de temporada, patrones de migración y las interacciones entre especies en respuesta al cambio climático. Si bien han sido pocas especies que se han extinguido a consecuencia del cambio climático, el cambio climático natural avanza a un ritmo más lento que aquel que está siendo ocasionado por las actividades humanas; lo que podría acelerar la extinción de otras especies [3].
- El aumento de la mortalidad de árboles, observada en diversos lugares en todo el mundo, ha sido atribuida a los cambios climáticos en algunas regiones, así como los aumentos en la frecuencia o intensidad de las perturbaciones de los ecosistemas, tales como sequías, tormentas, incendios y brotes de plagas [3].

- El cambio climático ha afectado negativamente a los rendimientos del trigo y del maíz para varias regiones. Además, se han observado periodos de aumento en el precio de los cereales asociados a extremos climáticos en las principales regiones productoras, evidenciando así la sensibilidad de los mercados ante los cambios climáticos [3].
- No se tiene un registro exacto de los impactos directos del cambio climático en la salud humana; sin embargo, se ha observado un aumento de la mortalidad relacionada con olas de calor y una disminución de la mortalidad relacionada con el frío en otras regiones, ocasionado por una elevación de la temperatura. Por otro lado, cambios locales en la temperatura y en las precipitaciones pueden haber alterado la distribución de algunas enfermedades transmitidas por el agua [3].

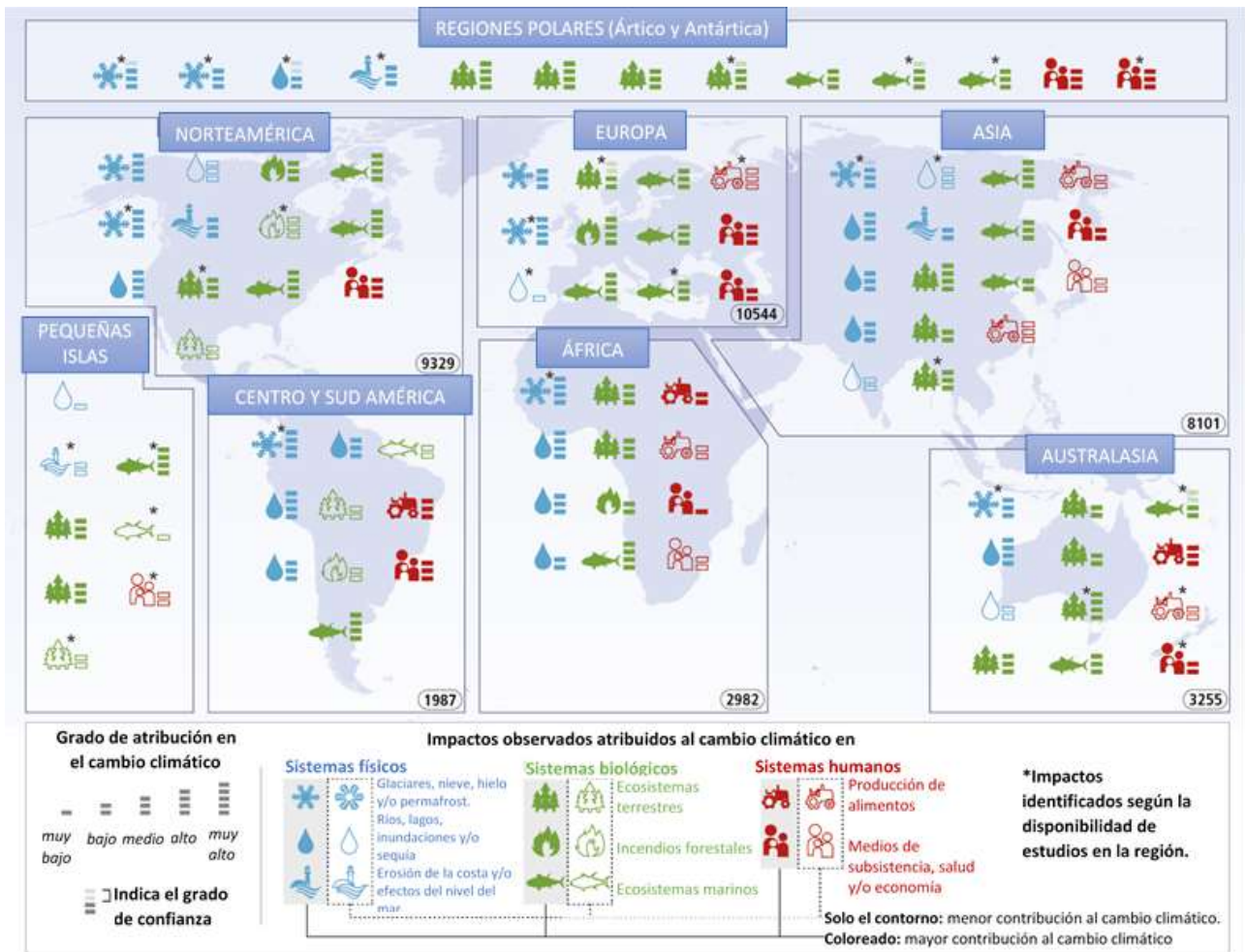


Figura 1-1. Impacto generalizado atribuido al cambio climático según la literatura científica disponible. (Los números en los óvalos indican las publicaciones sobre el cambio climático entre 2001 y 2012 en esa región). [3]

Los impactos anteriores demuestran el efecto cascada del cambio climático: el romper el equilibrio del planeta acarrea consecuencias que se reflejan en todo el mundo y en diferentes sectores, como son el clima, la flora, la fauna, la salud humana, la alimentación, etc. Las investigaciones realizadas al respecto llevan a un mayor conocimiento del cambio climático, el

entender qué lo genera y cuáles son sus consecuencias aporta las bases para poder tomar acciones ante este fenómeno y poder frenar o mitigar sus efectos.

### 1.3. EL EFECTO INVERNADERO

El clima de la Tierra está regulado principalmente por la radiación solar. Dado que la temperatura terrestre se ha mantenido relativamente constante a lo largo de varios siglos, la energía solar incidente debe estar en balance con la radiación emitida por nuestro planeta. De la radiación solar incidente (radiación de onda corta ROC), aproximadamente la mitad es absorbida por la superficie terrestre. Otra fracción de esta ROC (30% aproximadamente) es reflejada hacia el espacio por gases, aerosoles, nubes y el *albedo* (blancura, capacidad de reflejar la radiación que le llega) [5]; mientras que el 20% restante se absorbe en la atmósfera [4].

Al calentarse la superficie terrestre gracias a la ROC recibida, ésta a su vez emite calor en forma de radiación infrarroja (radiación de onda larga, ROL). Esta radiación emitida por la superficie de nuestro planeta es en mayor parte absorbida por ciertos componentes de la atmósfera: vapor de agua, dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), otros gases y las nubes. Al tiempo que estos componentes absorben esta radiación, la re-emiten en todas direcciones: hacia capas superiores de la atmósfera y de regreso a la superficie; ésta última tiene como consecuencia elevar la temperatura de la superficie. A este fenómeno natural se le llama Efecto Invernadero (EI) y a los gases responsables del mismo se les conoce como Gases de Efecto Invernadero (GEI) [4], [5]. Gracias al Efecto Invernadero la temperatura terrestre se ha mantenido en condiciones óptimas para la vida. Si el planeta careciera de estos gases en su atmósfera, la Tierra tendría una temperatura efectiva de -18 °C [5].

En la Figura 1-2 podemos observar las diferentes interacciones entre la atmósfera, la superficie terrestre y la radiación proveniente del Sol. En ella podemos apreciar que son muchos los factores que intervienen en este balance energético, cualquier proceso que altere tal balance (ya sea por variaciones en la radiación recibida o re-emitida, o en su distribución en la Tierra) se verá reflejado en cambios en el clima. A estos cambios en la disponibilidad de energía radiativa se les conoce como forzamientos radiativos [5]. Si son positivos tienden a calentar la superficie del planeta, mientras que los negativos producen un enfriamiento de la misma.

#### 1.3.1. Gases de Efecto Invernadero y el calentamiento global

Actualmente, la concentración de GEI en la atmósfera, ha alcanzado niveles sin precedentes en los últimos 800,000 años; particularmente desde el año 1750 las concentraciones de CO<sub>2</sub>, de CH<sub>4</sub> y de N<sub>2</sub>O han aumentado un 40%, 150% y 20% respectivamente [3].

La acumulación de estos gases en la atmósfera provoca un cambio en los forzamientos radiativos para mantener el balance energético anteriormente descrito. Al ser un forzamiento positivo, provoca un aumento en la temperatura terrestre, mejor conocido como calentamiento global [5]. Esto se ve reflejado en la temperatura promedio del planeta (considerando superficie continental y océanos), la cual ha mostrado un aumento del  $0.85 \pm 0.20$  °C entre 1880 y 2012 [3].



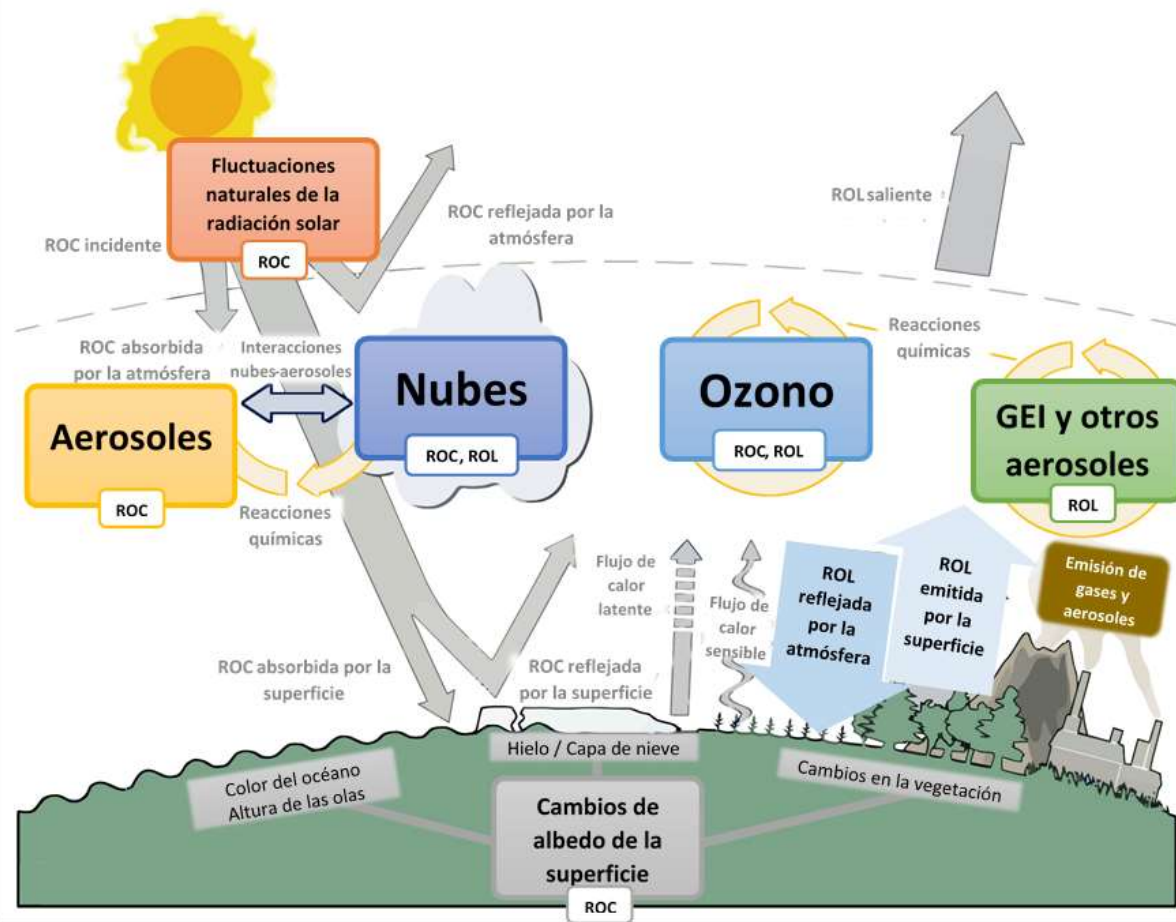
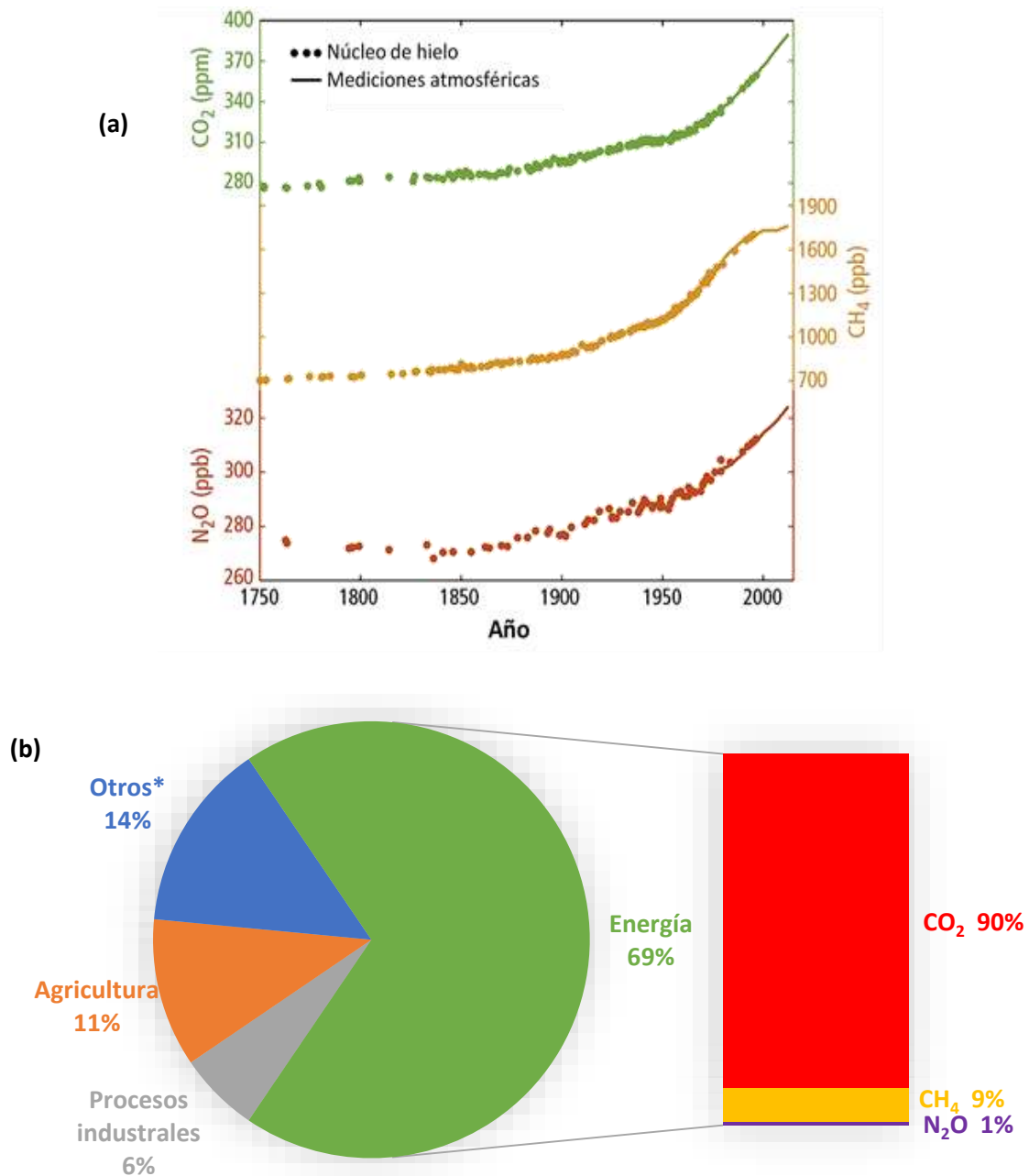


Figura 1-2. Principales factores que intervienen en el balance energético y la regulación del clima terrestres. (ROC: radiación de onda corta, ROL: radiación de onda larga). [4]

La Figura 1-3a muestra el aumento en la concentración de GEI en base a mediciones realizadas en núcleos de hielo y en la atmósfera, ambos métodos muestran el aumento de los gases antes mencionados. Este incremento coincide con el inicio de la era industrial, lo cual apunta a una fuerte influencia de la actividad humana. Además, las concentraciones de  $\text{CO}_2$  se han ido incrementando de manera más rápida, con una tasa de crecimiento de  $2.0 \pm 0.1$  ppm/año desde el año 2002 al 2011 [3].

La Figura 1-3b muestra las principales actividades humanas que emiten GEI, la producción de energía es la que aporta la mayor parte de estos gases siendo el  $\text{CO}_2$  el gas que predomina. La mayor aportación de  $\text{CO}_2$  proviene de la combustión de combustibles fósiles [6].



**Figura 1-3. (a)** Cambios observados en la concentración de GEI en la atmósfera [3]. **(b)** Fuentes antropogénicas de GEI. \*Otros incluye: combustión de biomasa a gran escala, descomposición post-combustión, emisiones indirectas de N<sub>2</sub>O de fuentes no agrícolas, residuos, disolventes [6].

Tan sólo el CO<sub>2</sub> representa aproximadamente tres cuartas partes de los GEI producto de la actividad humana y casi el 70% de las emisiones globales [6]. La alta demanda energética actual provoca que las concentraciones de CO<sub>2</sub> sigan aumentando, y con ello sus efectos en el cambio climático; de ahí la importancia de encontrar fuentes alternativas de energía y métodos para reducir las emisiones de GEI que son enviadas a la atmósfera.

### 1.3.2. Gases de Efecto Invernadero en México

En el año 1990, México ocupaba el noveno lugar en emisiones de CO<sub>2</sub> a nivel mundial y en 2011 descendió a la decimotercera posición. Sin embargo, desde 1990 se mantiene como en el primer lugar de América Latina [7]. Si bien su posición a nivel mundial ha disminuido ligeramente, las emisiones de GEI en nuestro país han mostrado un claro aumento en las últimas décadas, de 1990 a 2010 tuvo un aumento del 33.4 %, como puede apreciarse en la Figura 1-4a [8]. De seguir esta tendencia, las emisiones totales podrían aumentar en un 70% para 2050, en comparación con los niveles del 2000 [9].

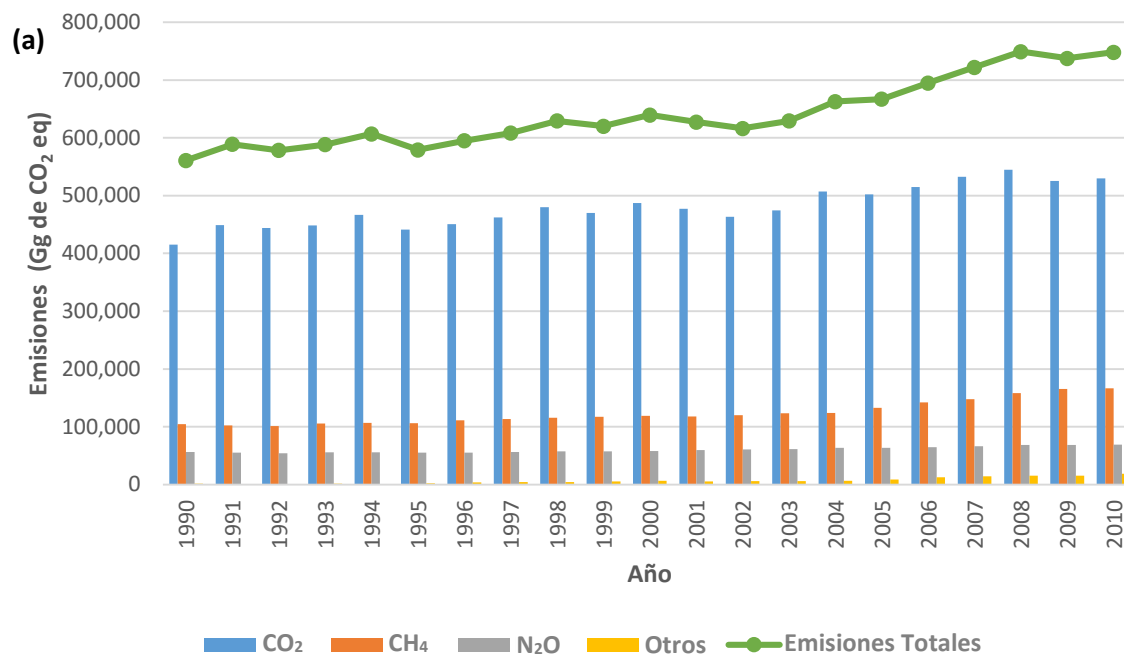
Analizando las emisiones por sector, México sigue la tendencia mundial, con el sector energético liderando las emisiones. Dichas emisiones también han presentado un aumento notable desde 1990 (Figura 1-4b). En nuestro país, donde el 89% del suministro energético es a base de combustibles fósiles, reducir las emisiones de carbono representa un gran reto [9].

México es vulnerable al cambio climático: el 15% del territorio, el 68% de la población y el 71% del PIB se encuentran altamente expuestos a los riesgos asociados a los impactos del cambio climático: se estima que el aumento en las temperatura podría ocasionar una reducción de las precipitaciones en el norte, tormentas y fuertes lluvias estacionales en el sur, un aumento de la actividad e intensidad de huracanes, así como un incremento de 20 cm en el nivel del mar para el año 2050 [9].

## 1.4. ACCIONES ANTE EL CALENTAMIENTO GLOBAL: CAPTURA DE CO<sub>2</sub>

La captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> consiste en la separación de este gas del flujo proveniente las fuentes industriales y energéticas [10], este proceso representa una opción de mitigación para estabilizar las concentraciones de GEI en la atmósfera.

Dentro de otras opciones de mitigación se encuentran: mejoras de eficiencia energética, reducir los intensivos para los combustibles fósiles, la implementación de energía nuclear y/o energías renovables, la mejora de sumideros biológicos y la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero distintos del CO<sub>2</sub>. La captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> tiene el potencial de reducir los costos generales de mitigación y aumentar la flexibilidad en el logro de reducciones de emisiones de GEI [10]. Diversos escenarios proyectan que el suministro principal de energía seguirán siendo los combustibles fósiles, de modo que la captura de CO<sub>2</sub> de la mano de algunas de las opciones antes mencionadas, podrían ayudar a reducir de manera más efectiva las concentraciones de este gas [10]. La principal aplicación de la captura de CO<sub>2</sub> sería en grandes fuentes emisoras, como centrales eléctricas, plantas de procesamiento de combustible y otras plantas industriales (hierro, cemento, acero, etc.) [10].



(b)

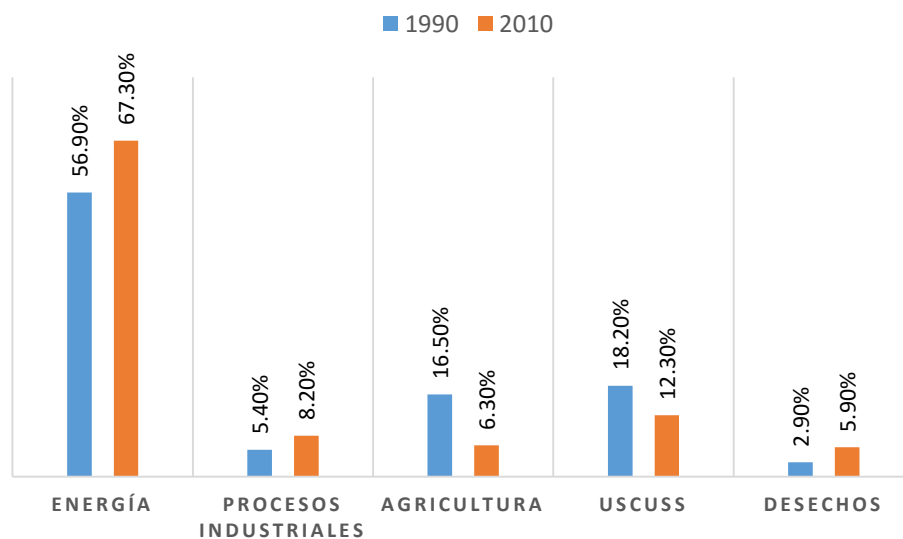


Figura 1-4. (a) Emisiones de GEI de 1990 – 2010 [8]. (b) Participación de las categorías en las emisiones de GEI (USCUS: Uso del Suelo, Cambio de Uso del Suelo y Silvicultura) [8].

#### 1.4.1. Sistemas de captura de CO<sub>2</sub>

Existen cuatro sistemas básicos de captura de CO<sub>2</sub> proveniente del uso de combustibles orgánicos o biomasa [10]:

- *Captura de flujo de procesos industriales.*

Si bien el CO<sub>2</sub> producto de diversos procesos industriales ha sido capturado desde hace 80 años aproximadamente, una gran parte de él es ventilado a la atmósfera, ya que no existe algún incentivo o requerimiento para almacenarlo. Algunos ejemplos de procesos industriales que capturan CO<sub>2</sub> son: la purificación de gas natural y la manufactura de amoníaco, alcoholes y combustibles líquidos sintéticos [10].

- *Captura post-combustión.*

Esta se refiere a la captura de los gases producida por la quema de combustibles orgánicos y biomasa. Consiste en hacer pasar el flujo de gas generado a través de algún equipo o sistema que atrape la mayor parte de CO<sub>2</sub> contenida en ese flujo, que pasa después a ser almacenado. La parte restante que no fue capturada es liberada a la atmósfera [10].

- *Captura oxicomcombustión.*

En este tipo de combustión, oxígeno de alta pureza es utilizado en lugar de aire, dando como resultado un flujo de gas que contiene principalmente CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Este proceso requiere altas temperaturas, lo cual implica un alto costo energético. Sin embargo, el CO<sub>2</sub> y/o H<sub>2</sub>O producidos pueden ser reciclados para hacer más eficiente el proceso [10].

- *Captura pre-combustión.*

La pre-combustión consiste en hacer reaccionar el combustible con oxígeno o aire y/o vapor para obtener un flujo de gas compuesto principalmente por hidrógeno (H<sub>2</sub>) y monóxido de carbono (CO). Este último, reacciona nuevamente con vapor, dando así CO<sub>2</sub> y más H<sub>2</sub>. En este punto el CO<sub>2</sub> es separado del flujo, obteniendo de esta manera un combustible rico en H<sub>2</sub> que puede ser utilizado en múltiples aplicaciones (celdas de combustible, motores, turbinas de gas, etc.) [10].

La Figura 1-5 presenta de manera simplificada los sistemas antes descritos.

#### 1.4.2. Tecnologías existentes para la captura de CO<sub>2</sub>

Cada uno de los sistemas anteriores puede utilizar una o diversas técnicas para separar y capturar el CO<sub>2</sub> producido. A continuación, se mencionan y describen las principales tecnologías existentes.

- *Separación con sorbentes/disolventes.*

Este método consiste en el contacto directo del flujo de gas que contiene el CO<sub>2</sub> con un líquido absorbente o un sólido sorbente capaz de capturar el CO<sub>2</sub>. Después de la captura se procede a la regeneración del material, la cual se efectúa mediante algún cambio en la temperatura, presión o alguna otra condición propia del sorbente que le permita liberar el CO<sub>2</sub> capturado; una vez regenerado, el material puede ser utilizado nuevamente. La Figura 1-6a resume este proceso. En

este tipo de separación, un buen material de captura es aquel que puede trabajar bajo un flujo de altas concentraciones de  $\text{CO}_2$  y con una gran capacidad de regeneración [10].

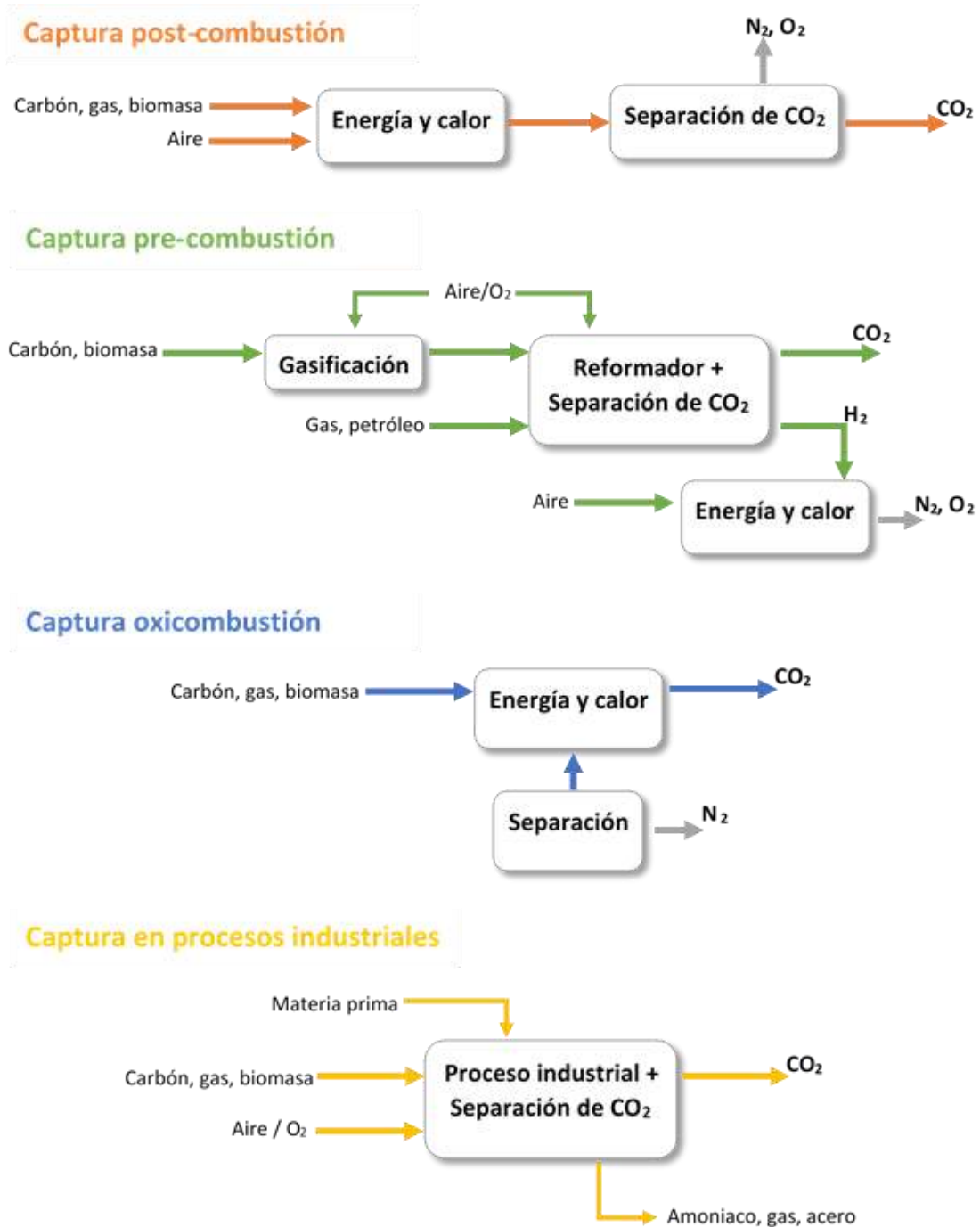


Figura 1-5. Sistemas de captura de  $\text{CO}_2$  en distintos procesos. [10]

- *Separación con membranas.*

Las membranas son especialmente manufacturadas con materiales con la capacidad de permeabilidad selectiva ante un flujo de gases, esta selectividad está íntimamente ligada al tipo de material y sus propiedades. Al existir diferencias de presión del flujo a través de la membrana, este tipo de separación es conveniente para los sistemas de flujo de alta presión. Existen diferentes tipos de materiales para estas membranas (poliméricos, metálicos y cerámicos) que pueden ser empleados para la separación de CO<sub>2</sub>. Aunque el potencial de este tipo de separación se estima prometedor, aún no ha sido lo suficientemente desarrollado para poder ser aplicado a gran escala. La Figura 1-6b muestra cómo se realiza la separación mediante membranas.

- *Destilación criogénica.*

Un gas puede ser llevado a estado líquido mediante una serie de pasos: compresión, enfriamiento y expansión. Ya en forma líquida, los diferentes componentes de este flujo pueden ser separados en una columna de destilación. En el caso del aire, esta operación se lleva a cabo a gran escala de manera comercial. El oxígeno puede ser separado del aire como se muestra en el esquema de la Figura 1-6c y también puede ser usado en algunos sistemas de captura de CO<sub>2</sub>.

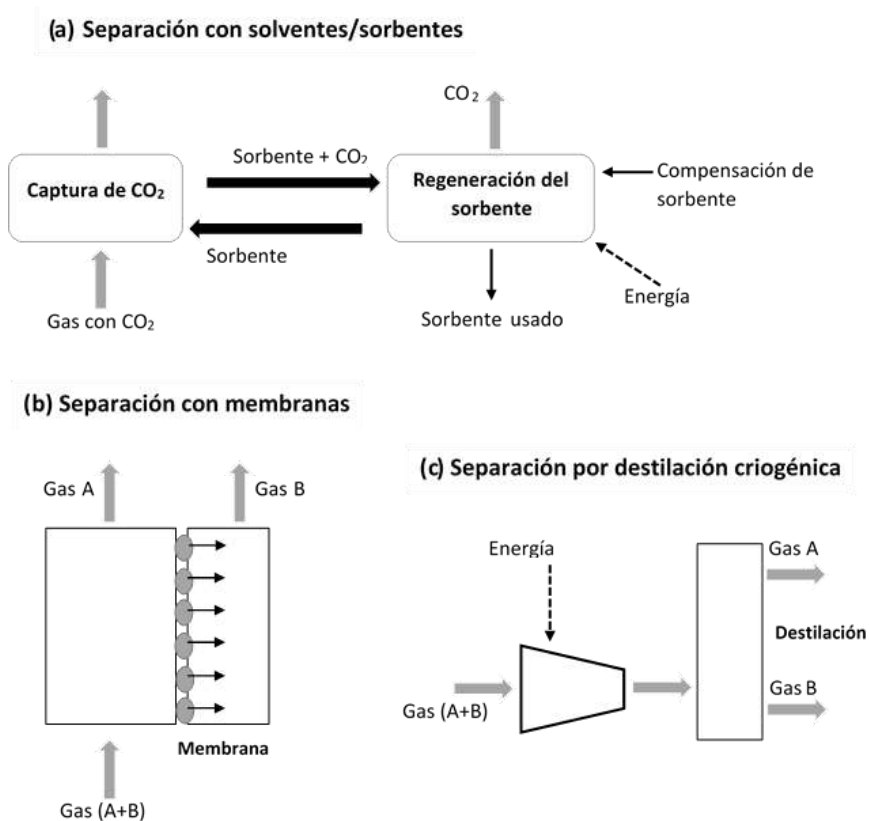


Figura 1-6: Esquemas generales de los principales métodos de captura. [10]

### 1.4.3. Aplicación de la captura de CO<sub>2</sub>

Las técnicas antes mencionadas pueden ser utilizadas en los sistemas de captura ya mencionados. La Tabla 1-1 resume cuál es el estado actual de cada sistema y qué tecnología utiliza; en ella también se incluyen aquellas que están siendo actualmente investigadas [10].

Tabla 1-1. Sistemas y métodos de captura de CO<sub>2</sub> [10].

		Métodos de captura			
		Disolventes (absorción)	Membranas	Sorbentes sólidos	Criogenia
Procesos Industriales (CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> )	Actual	<ul style="list-style-type: none"> <li>Disolventes físicos</li> <li>Disolventes químicos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Poliméricas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Zeolitas</li> <li>Carbón activado</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Proceso Ryan-Holmes</li> </ul>
	Emergente	<ul style="list-style-type: none"> <li>Disolventes mejorados</li> <li>Nuevo equipo de contacto</li> <li>Mejora en el diseño del proceso</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Cerámicas</li> <li>Transporte facilitado</li> <li>Carbón</li> </ul>	_____	_____
Captura post-combustión (CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	Actual	<ul style="list-style-type: none"> <li>Disolventes químicos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Poliméricas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Zeolitas</li> <li>Carbón activado</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Licuefacción</li> </ul>
	Emergente	<ul style="list-style-type: none"> <li>Disolventes mejorados</li> <li>Nuevo equipo de contacto</li> <li>Mejora en el diseño del proceso</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Cerámicas</li> <li>Transporte facilitado</li> <li>Carbón</li> <li>PCPs</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Carbonatos</li> <li>Sorbentes base carbono</li> <li>PCPs</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Procesos híbridos</li> </ul>
Captura oxicomcombustión (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	Actual	_____	<ul style="list-style-type: none"> <li>Poliméricas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Zeolitas</li> <li>Carbón activado</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Destilación</li> </ul>
	Emergente	<ul style="list-style-type: none"> <li>Disolventes biomiméticos (ej. Derivados de hemoglobina)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Membranas de transporte de iones</li> <li>Transporte facilitado</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Adsorbentes para la separación de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></li> <li>Perovskitas</li> <li>Ciclo de oxígeno</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Mejoras en la destilación</li> </ul>
Captura pre-combustión (CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> )	Actual	<ul style="list-style-type: none"> <li>Disolventes físicos</li> <li>Disolventes químicos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Poliméricas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Zeolitas</li> <li>Carbón activado</li> <li>Alúmina</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Licuefacción</li> </ul>
	Emergente	<ul style="list-style-type: none"> <li>Disolventes químicos mejorados</li> <li>Nuevo equipo de contacto</li> <li>Mejora en el diseño del proceso</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Cerámicos</li> <li>Paladio</li> <li>Reactores</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Silicatos</li> <li>Hidrocalcitas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Procesos híbridos</li> </ul>



## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1. MATERIALES POROSOS

Los sólidos porosos son materiales muy interesantes desde el punto de vista científico y tecnológico debido a su capacidad de interactuar con átomos, iones y moléculas mediante su superficie interna y externa, lo que ofrece un gran abanico de posibles aplicaciones.

Este tipo de materiales se clasifican según el tamaño de sus poros: debajo de los 2 nm se denominan microporosos, entre 2 y 50 nm son mesoporosos y arriba de los 50 nm se les conoce como macroporosos [11].

Los sólidos porosos en comparación con otro tipo de materiales son únicos (Figura 2-1). Su estructura puede ser puramente inorgánica o híbrida, lo que le puede otorgar ciertas propiedades físicas (magnetismo, conductividad, características ópticas, etc). Sus poros pueden almacenar huéspedes, con las aplicaciones que ello conlleva (gases, fármacos). Además, la accesibilidad a su superficie interna le da propiedades catalíticas y de separación.

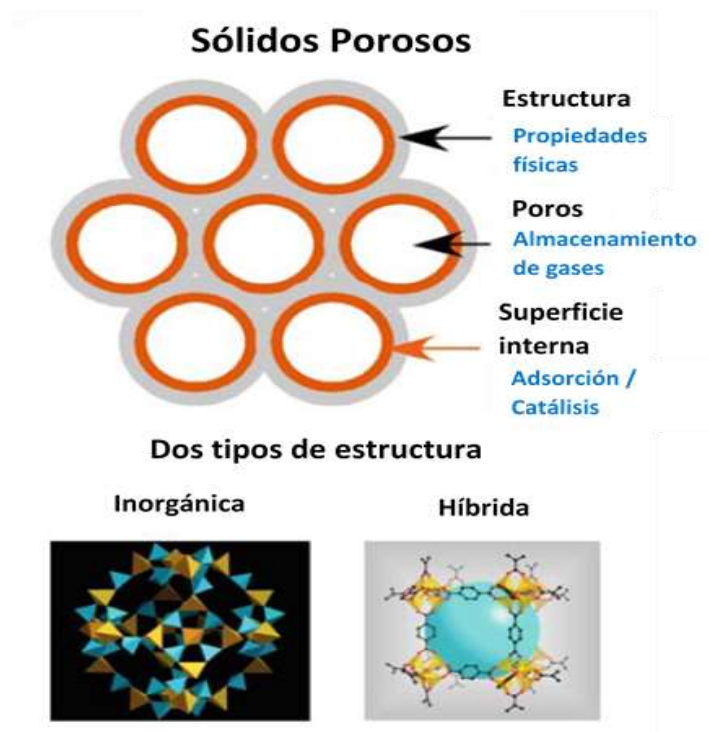


Figura 2-1. Propiedades y tipos de sólidos porosos. [12]

Un material poroso ideal debería poseer las siguientes características clásicas [12]:

- Buena estabilidad térmica (1000 °C).
- Poros que puedan ser generados fácilmente y que sean de fácil acceso, que puedan ser modificados con sustituciones químicas.
- Una superficie interna lo más grande posible, para favorecer las interacciones entre las especies adsorbidas y las paredes de los poros.

Además, un buen material poroso debería tener una estructura que pueda aceptar un máximo de sustituciones químicas, asociadas a los sitios de los aniones y cationes de la estructura. Lo anterior le daría la posibilidad de controlar o modificar el tamaño de poro y de agregarle nuevas propiedades físicas produciendo así materiales funcionales más eficientes y, quizás, con aplicaciones innovadoras. Las características antes mencionadas no han sido alcanzadas en su totalidad. Sin embargo, los avances realizados en el área en las últimas décadas, se acercan ambiciosamente a ese objetivo.

Unos de los sólidos porosos más conocidos y estudiados son las zeolitas, descubiertas en el siglo XVIII y sintetizadas por primera vez en 1862 [13]. Este material microporoso es un aluminosilicato hidratado altamente cristalino. Sus poros se vuelven accesibles mediante la eliminación de agua dentro de ellos, sin que esto afecte su estructura [13]. Actualmente, son muy utilizados en la industria debido a su estructura cristalina (siendo usados como tamices moleculares) y su alta estabilidad térmica y química (catálisis) [13], [14]. Por otro lado, las zeolitas tienen algunas limitaciones importantes: el tamaño de poro no puede ser modificado o diseñado y su estructura exacta es difícil de controlar [14].

## 2.2. POLÍMEROS DE COORDINACIÓN POROSOS (PCPs)

### 2.2.1. Terminología

Los Polímeros de Coordinación Porosos (PCPs) son una clase emergente de materiales que se encuentran en la frontera de la química orgánica y la química inorgánica. Al ser una clase nueva de materiales, no existe aún un término general para ellos. Han sido nombrados como sólidos porosos híbridos [13], [15], polímeros de coordinación [16], redes de coordinación metal-orgánicas o MOCNs por sus siglas en inglés (metal-organic coordination networks) [17], redes metal-orgánicas o MOFs por sus siglas en inglés (metal-organic frameworks) [18].

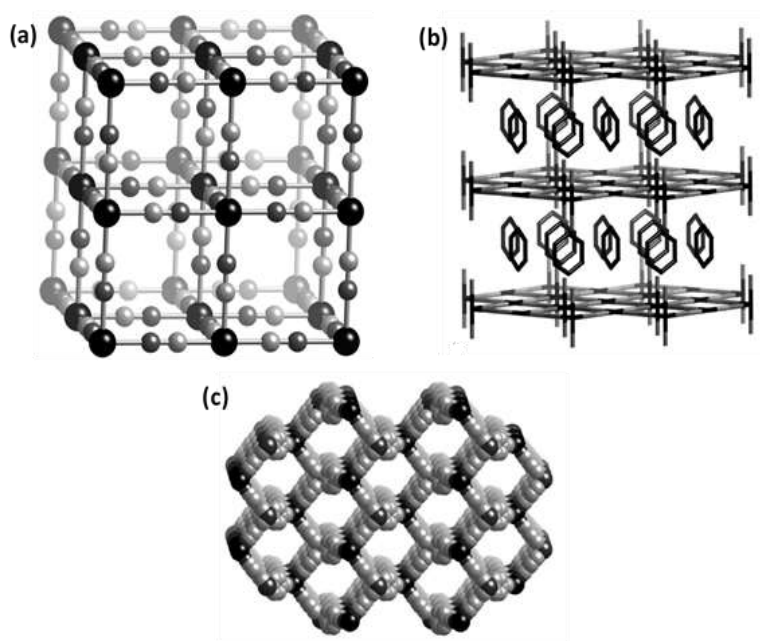
La IUPAC ha hecho recientemente algunas recomendaciones en cuanto a la terminología apropiada para estos materiales [19], concluyendo que tanto polímeros de coordinación y MOFs son términos aceptados. En el presente trabajo nos referiremos a estos materiales como Polímeros de Coordinación Porosos (PCPs).

De igual modo, son aceptadas siglas a manera de nombre para identificar a un PCP o una familia de PCPs en particular [19]. Este manera de nombrarlos, adoptado de los nombres de las zeolitas [15], hace referencia al origen geográfico donde fueron sintetizados. Podemos mencionar algunos ejemplos como: la serie MIL-*n* (Matériaux de l'Institut Lavoisier) sintetizada en el Instituto Lavoisier por el grupo de G. Férey [20], la serie NOTT-*n* creada en la Universidad de Nottingham por

el grupo de M. Schröder [21] y el PCP HKUST -1, sintetizado en la Universidad de Ciencia y Tecnología de Hong-Kong (Hong Kong University of Science and Technology) [22].

Quizá la creación de uno de los primeros polímeros de coordinación se remonta al pigmento azul de Prusia, aunque su naturaleza no fue descubierta algunos siglos después, la cual se muestra en la Figura 2-2a [23]. Se tiene registro de un artículo publicado por el Journal of the College of Science, de la Universidad de Tokio en 1916 [24], en el que se menciona por primera vez el término *polímero de coordinación*. El primer polímero de coordinación con una fórmula química fue sintetizado por Hofmann y Küspert en 1897, la cual es  $\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ . [25]. De igual modo, su estructura no fue conocida hasta tiempo después, en 1954 (Figura 2-2b).

A pesar de la temprana aparición de este tipo de polímeros, hubo un largo periodo sin que fueran estudiados. No fue sino hasta la publicación de dos artículos en 1989 y 1990 respectivamente [26], [27] cuando podríamos considerar que comenzó un verdadero interés por ellos. El trabajo de Hoskins y Robson estableció una nueva estrategia para diseñar nuevos sólidos porosos con grandes cavidades formados por sub-elementos orgánicos e inorgánicos, siendo su trabajo un parteaguas en la síntesis de estos materiales. En la Figura 2-2c se ilustra la primera estructura reportada por este grupo. En estos dos primeros artículos, Hoskins y Robson se refieren a estos materiales como redes poliméricas infinitas. Pocos años después aparecerían, de manera casi simultánea y en grupos de investigación diferentes, dos artículos más en los que se les presenta formalmente y por primera vez como redes metal-orgánicas (MOFs) [28] y polímeros de coordinación (PC) [29].



**Figura 2-2.** (a) Estructura del azul de Prusia (b) Estructura del complejo de Hofmann. (c) Estructura del polímero de coordinación reportado por Hoskins y Robson en 1990. [23]

## 2.2.2. Descripción y propiedades de los PCPs

### Formación

Similar a las zeolitas, los Polímeros de Coordinación Porosos consisten en redes infinitas de unidades estructurales interconectadas, pero a diferencia de éstas y su carácter puramente inorgánico, las unidades que forman a los PCPs son orgánicas e inorgánicas. Los PCPs están formados por dos componentes esenciales: iones metálicos y ligantes orgánicos, éstos se unen en un proceso de auto-ensamblaje mediante enlaces de coordinación formando un arreglo cristalino [23], [25].

En el proceso de auto-ensamblaje (Figura 2-3), los enlaces de coordinación y su carácter reversible juegan un papel importante. Si durante la síntesis hubiera un error en el ensamblaje, éste puede ser fácilmente corregido durante el proceso, obteniendo así una estructura periódica [23]. En estas estructuras también existen otras interacciones que ayudan a su formación, como son puentes de hidrógeno, interacciones  $\pi$ - $\pi$  y fuerzas de van der Waals [17], [30]. Estas interacciones le proporcionan estabilidad a la estructura y la capacidad de mantener la porosidad [23].

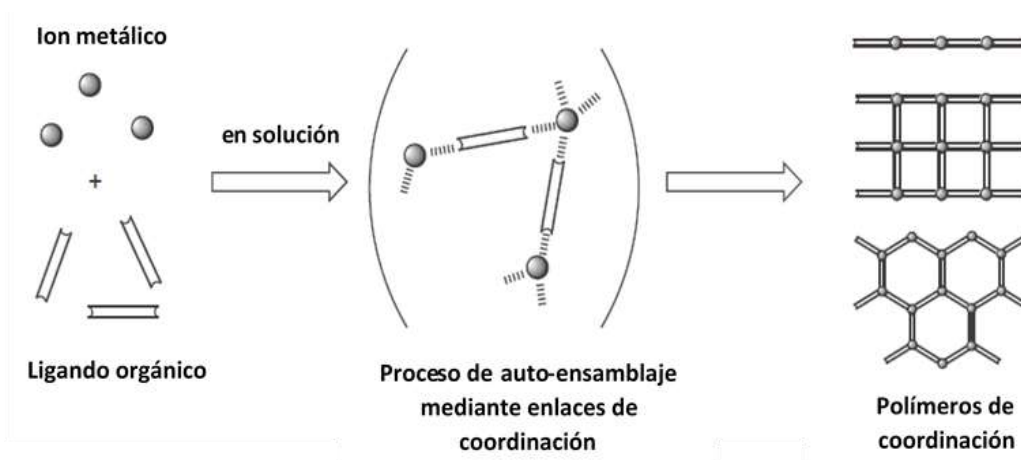


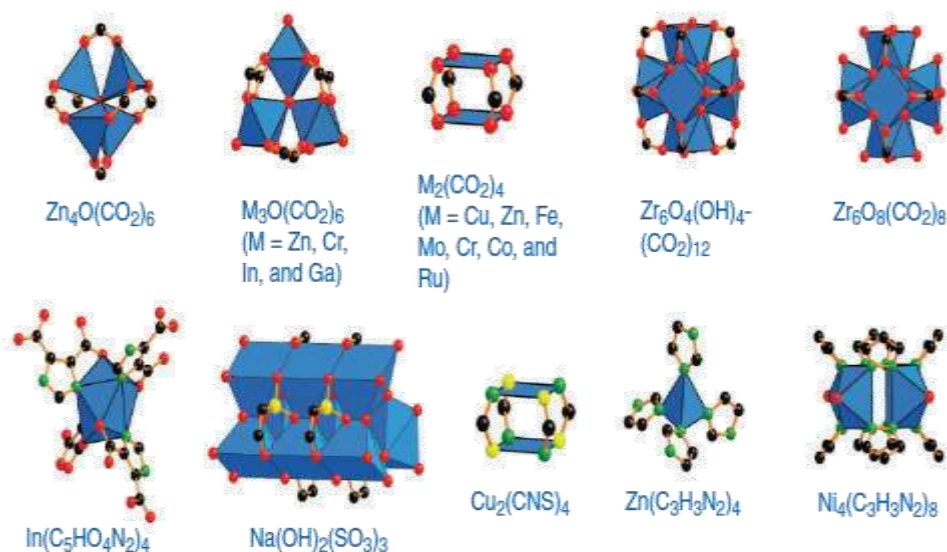
Figura 2-3. Formación de polímeros de coordinación. [30]

Los iones metálicos utilizados suelen ser metales de transición o lantánidos. El número de coordinación del ion metálico usado (normalmente de 2 a 7 para los metales de transición y de 7 a 10 para los lantánidos) [30], dará al PCP una geometría particular. Por ejemplo, para los metales de transición podemos encontrar: lineal, trigonal plana, en forma de T, tetraédrica, cuadrada plana, piramidal cuadrada, octaédrica, prismática, bipiramidal trigonal y bipiramidal pentagonal [30], [31]. Estas geometrías pueden predecirse o controlarse según el método de síntesis utilizado. En el caso de los lantánidos, es difícil controlar su geometría debido a su número de coordinación, pero al mismo tiempo esto los vuelve atractivos para la creación de nuevos PCPs con topologías inusuales [30].

En ocasiones se utilizan aglomerados metálicos (*clusters*) como conectores, estos pueden tener dos o más centros metálicos y ligandos multidentados (carboxilatos), a estas unidades se les ha nombrado unidades secundarias de construcción SBUs (secondary building units) [32] y ayudan

a describir la geometría de estas unidades (este término ha sido adoptado del análisis estructural de las zeolitas [18]). Las SBUs son lo suficientemente rígidas, ya que los carboxilatos mantienen “atrapados” a los iones metálicos en sus posiciones. Entonces, las SBUs sirven de vértices en la estructura en lugar de un solo ion metálico, esto da la posibilidad de producir PCPs más extensos y con una alta estabilidad estructural [33]. Cabe señalar que una SBU es una unidad conceptual, es decir, que no es empleada en la síntesis como un bloque más de construcción. Sin embargo, SBUs específicas pueden ser creadas *in situ* con las condiciones de reacción adecuadas [32].

Este enfoque basado en el concepto de SBU ha sido útil para la topología de las estructuras de los PCPs y ha permitido la síntesis y el uso de diversos ligantes orgánicos y SBUs con diversas geometrías [18]; además ha ayudado al desarrollo de PCPs con porosidad permanente [34]. En la Figura 2-4 se muestran algunas SBUs que han sido reportadas [34].



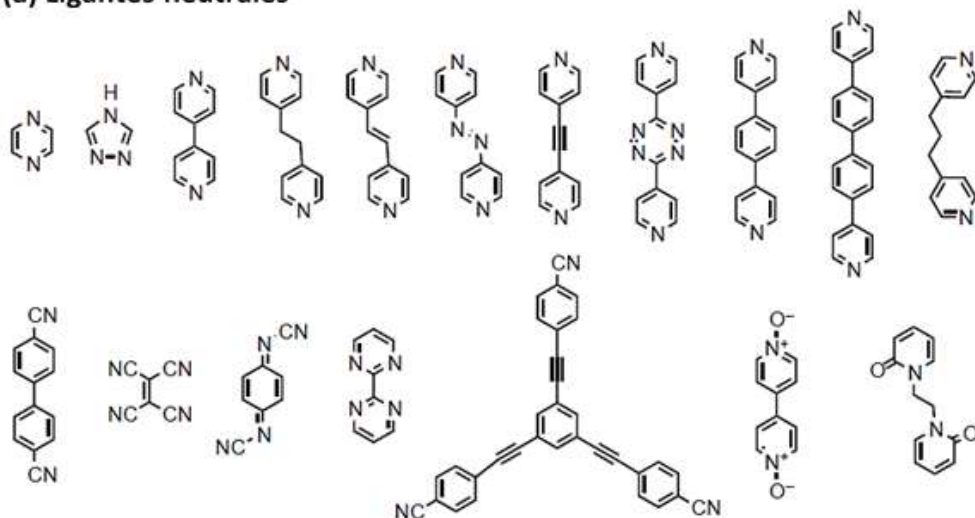
**Figura 2-4.** Unidades de construcción secundarias (SBUs). Código de color: negro – C; rojo – O; verde – N; amarillo – S; poliedros azules – iones metálicos. No se muestran los átomos de hidrógeno para mayor claridad. [34]

Los ligantes orgánicos funcionan como “puentes” entre los centros metálicos. Para que la red pueda extenderse infinitamente, éstos deben de ser multidentados con al menos dos átomos dadores, los cuales suelen ser N-, O- ó S- [31]. Los ligantes orgánicos más utilizados se muestran en la Figura 2-5. Dentro de los ligantes neutrales frecuentemente utilizados están la pirazina y la 4,4'-bipiridina [30]. De los ligantes aniónicos más recurridos podemos mencionar los di-,tri-, tetra- y hexa-carboxilatos [30]. Existen muy pocos ejemplos de polímeros de coordinación con ligantes catiónicos, debido a su poca afinidad con los iones metálicos [32].

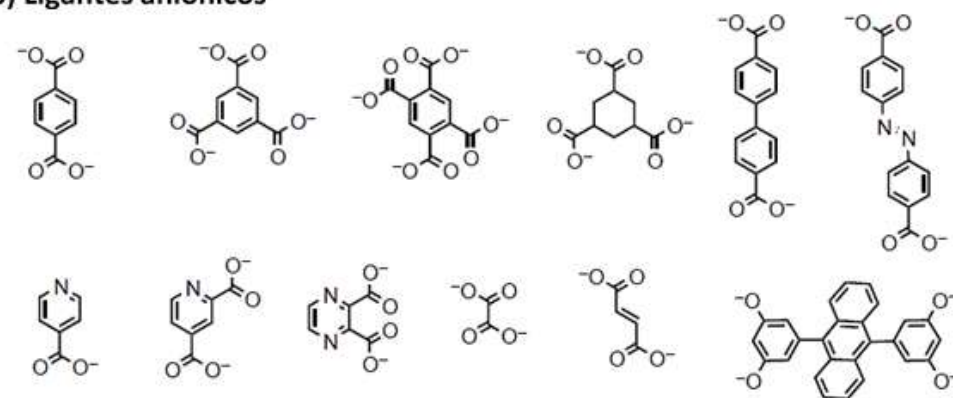
Debido a la carga catiónica de los iones metálicos, al usar ligantes neutrales es necesario agregar aniones para neutralizar la carga. Los aniones más utilizados inorgánicos, tales como:  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SiF}_6^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{N}_3^-$  y haluros. Estos son introducidos junto con el metal en forma de sales [32]. Además de neutralizar, estos aniones pueden tener otras

funciones: ser huéspedes en los espacios vacíos o formar parte del ligante. Además, pueden dar lugar a puentes de hidrógeno y funcionar así como reguladores de la estructura del PCP [30]–[32].

### (a) Ligantes neutrales



### (b) Ligantes aniónicos



### (c) Ligantes catiónicos

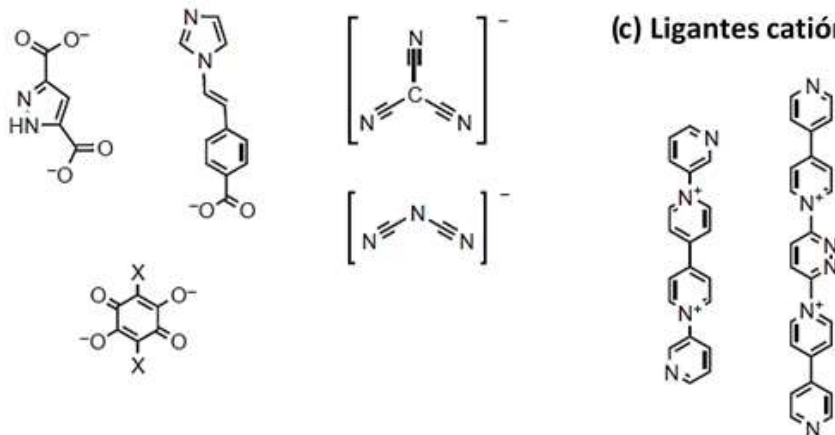


Figura 2-5. Ligantes orgánicos usualmente empleados en la síntesis de PCPs. [30]



### Porosidad

La porosidad de los PCPs es uno de los grandes atractivos de estos materiales. Su carácter poroso y alta cristalinidad se ven reflejados en una gran superficie interna (más de  $6000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y en su volumen disponible (más del 90%) [35]. Estas características los hacen materiales muy interesantes para diversas aplicaciones. En general, la presencia de poros grandes (materiales mesoporosos o macroporosos) permite la presencia de interacciones hospedador-huésped, lo que resulta ventajoso para aplicaciones como la catálisis. Por otro lado, en los materiales microporosos existen fuertes interacciones entre las moléculas de gas y las paredes de los poros, lo que los hace buenos candidatos para la separación y almacenamiento de gases [36].

Los poros se definen como aperturas diminutas a través de las cuales fluidos o gases pueden pasar [23]. Para poder llamar a un material poroso, es necesario aportar evidencia de que el material posee una porosidad permanente, es decir, que la estructura se mantiene estable ante la adsorción y desorción de moléculas huésped [23]. Para ello, existen diversas técnicas de caracterización (ver 2.3).

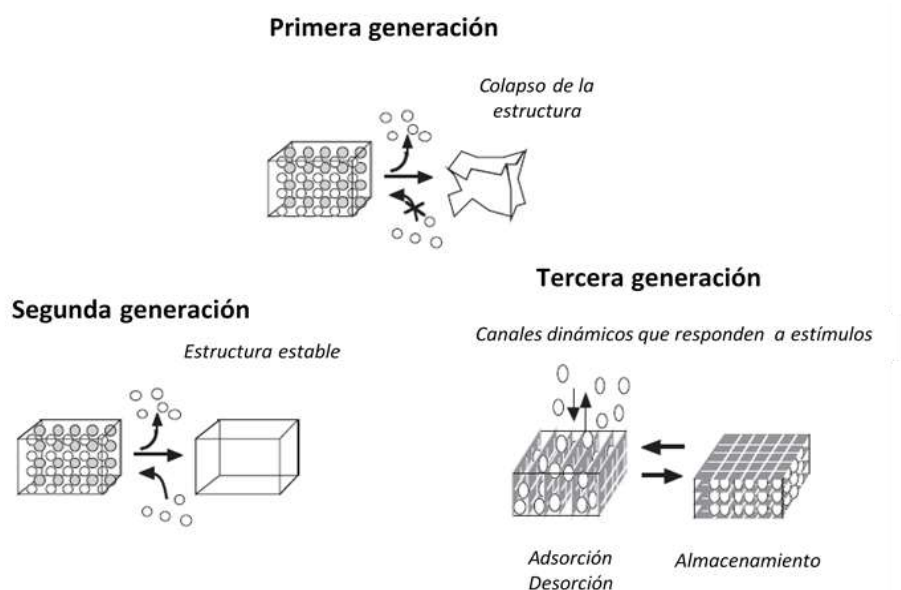


Figura 2-6. Clasificación propuesta por Kitagawa para los PCPs [30].

En 1998, Kitagawa y Kondo sugirieron una clasificación para los PCPs [37], basados en las propiedades de su estructura porosa. En esta clasificación, los PCPs se dividen en tres generaciones (Figura 2-6). La primera generación presenta una estructura sostenida por moléculas huésped en sus poros; la remoción de éstas ocasiona que la estructura colapse. En la segunda generación aparecen PCPs más robustos, con una porosidad. Finalmente, la tercera generación abarca los PCPs con una estructura dinámica (flexible), que pueden cambiar sus poros o canales de manera reversible ante un estímulo externo (físico o químico) [14], [30], [37].

Los PCPs pueden tener ligantes que generen poros cada vez más grandes, ligantes más largos pueden dar lugar a un área superficial mayor en la estructura y aumentar los sitios de adsorción [34]. Sin embargo, se puede producir un fenómeno conocido como interpenetración; decimos que existe interpenetración cuando dos o más redes crecen y se entrelazan entre sí [34] (Figura 2-7). Esto puede llevar a la reducción del tamaño de poro y dependiendo la aplicación lo anterior puede mejorar las propiedades del PCP (e.j. captura de H<sub>2</sub>) [36]. A pesar de este riesgo, se han logrado crear PCPs con poros cada vez más grandes y un área superficial cada vez mayor. La Tabla 2-1 resume los valores récord reportados hasta el momento. Si tomamos los valores del área superficial de las zeolitas ( $\sim 500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) y el valor ideal de los carbones activados ( $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), podemos constatar que el área superficial de algunos PCPs (como el NU-110) ha superado ampliamente los valores anteriores [32].

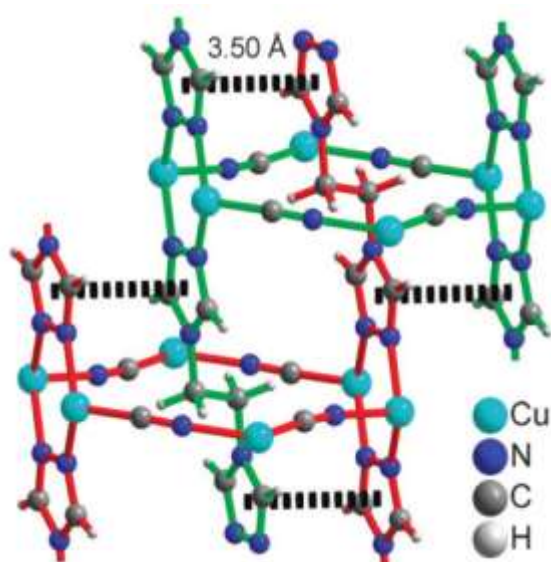


Figura 2-7. Interpenetración de dos redes, diferenciadas por el color de los enlaces (rojo y verde). [38]

Tabla 2-1. Valores récord reportados para diferentes propiedades de PCPs [34].

Propiedad	PCP	Valor alcanzado	Año	Referencia
Mayor apertura de poro	IRMOF-74-XI	98 Å	2012	[39]
Mayor área superficial (BET)	NU-110	7140 m <sup>2</sup> /g	2012	[40]
Mayor volumen de poro	NU-110	4.40 cm <sup>3</sup> /g	2012	[40]
Menor densidad	MOF-399	0.126 g/cm <sup>3</sup>	2011	[41]



### *Estabilidad química y térmica*

Dado que los PCPs están formados por enlaces fuertes (por ejemplo C-C, C-H, C-O, y M-O), presentan en algunos casos, una buena estabilidad térmica, la cual se encuentra en el rango de 250 a 500 °C [34]. Por otro lado, la estabilidad química de los PCPs representa un reto interesante debido a su susceptibilidad ante reacciones de desplazamiento al ser tratados con disolventes durante un largo lapso (días). La clave para obtener una buena estabilidad es la elección del metal y el ligante que formaran la estructura [34].

### 2.2.3. Síntesis

Los PCPs son generalmente sintetizados en fase líquida con un disolvente como medio de reacción [14], dentro de los cuales la síntesis solvotermal es la más usada actualmente. Estos métodos tienen varias características en común: todos los componentes son disueltos en un disolvente, son mezclados y la solución permanece en equilibrio; de modo que, aún con los mismos componentes iniciales, cada método tendrá un producto final diferente [14]. Recientemente, se han explorado otras alternativas de síntesis en fase sólida, como la síntesis mecanoquímica, con el fin de reducir el tiempo de reacción y evitar el uso de disolventes [14][42].

Diferentes métodos pueden dar lugar a productos con tamaños de partícula, distribuciones y morfologías distintos, que se verán reflejadas en las propiedades del material. De ahí la importancia de explorar diversos métodos de síntesis que se puedan ajustar a las características del material que se requiera [43].

El disolvente en el cual se sintetiza un PCP también tiene un rol importante en la estructura final, ya que las moléculas del mismo pueden co-cristalizar y de este modo incrementar las interacciones débiles de la estructura [31]. Por otro lado, las moléculas del disolvente pueden servir de patrón para la estructura, de modo que diferentes disolventes darán lugar a diferentes estructuras, aún con los mismos componentes iniciales [30]. A continuación, se describen los principales métodos de síntesis de PCPs.

#### *Síntesis solvotermal/hidrotermal*

Este método es bien conocido en la síntesis de zeolitas y ha sido adoptado y ampliamente utilizado para la síntesis de PCPs [30]. Se lleva a cabo en un recipiente cerrado bajo una presión autógena y por encima del punto de ebullición del disolvente utilizado [42]. Además se realiza en un rango de 80–260 °C [44]. En el caso de la síntesis solvotermal, normalmente se utilizan disolventes orgánicos con alto punto de ebullición o una mezcla de éstos, dentro de los disolventes más usados podemos mencionar dimetilformamida, dietilformamida, acetonitrilo, acetona, etanol y metanol [42]; mientras que la síntesis hidrotermal se realiza en agua.

La reacción se realiza generalmente en tubos de presión para bajas temperaturas y en autoclaves de teflón para rangos por encima ~120 °C [42]. La diferencia en la solubilidad de los reactivos orgánicos e inorgánicos puede ser una barrera para la síntesis de PCPs. Sin embargo, en este método la solubilidad de los componentes puede verse favorecida según el disolvente utilizado, por lo que es una buena alternativa de síntesis [31]. Cabe señalar que puede ser considerado como

un método lento al compararlo con otras opciones de síntesis, ya que su duración puede variar de varias horas a días [42].

#### *Síntesis asistida por microondas.*

En la síntesis de PCPs, el uso de microondas para aumentar la temperatura en una reacción solvotermal/hidrotermal ha ayudado a reducir el tiempo de cristalización de días a minutos (el tiempo de reacción raramente excede una hora [43]). Inclusive se han obtenido algunos materiales cuya síntesis era inalcanzable mediante el método solvotermal convencional [30]. Además, tiene las ventajas de poder mejorar la pureza del producto, seleccionar la fase requerida y controlar su morfología [43], [45]. El proceso se lleva a cabo por encima de los 100 °C [43] y la calidad de los cristales obtenidos por este método es muy similar al solvotermal convencional [42].

#### *Síntesis electroquímica*

Su principal objetivo es el de excluir de la síntesis el uso de aniones como nitratos, percloratos o clorhidratos, para poder facilitar la producción a gran escala. En este método, la fuente metálica es una solución anódica, en lugar de sales metálicas [45]. Los iones metálicos son introducidos al medio de reacción, que ya contiene disueltos los ligantes orgánicos y una sal conductora. La deposición del metal en el cátodo es impedida con el uso de disolventes protónicos, aunque se genera H<sub>2</sub> en el proceso [43]. Una ventaja de este método es la posibilidad de realizarlo en modo continuo y obtener mayores cantidades de producto, comparado con un método estacionario [43].

#### *Síntesis sonoquímica*

Esta síntesis utiliza la energía de la radiación ultrasónica (20kHz-10kHz) para producir cambios físicos o químicos a los reactivos, mediante un proceso llamado cavitación [42]; el cual consiste en la formación, crecimiento y colapso instantáneo de burbujas en el líquido en el que se realiza la reacción, esto produce que la temperatura y la presión se eleven localmente (alrededor de 5000 K y 1000 bar [43]). Estas condiciones extremas pueden dar lugar a la, ruptura de enlaces, formación de moléculas y de radicales libres [43]. Este método tiene la ventaja de ser eficiente (desde el punto de vista energético), ecológico y de llevarse a cabo fácilmente a temperatura ambiente. Además, se realiza en un corto lapso de tiempo (de 30 a 180 minutos [42]), lo cual es una característica a considerar para la producción a gran escala [43].

#### *Síntesis mecanoquímica.*

La síntesis mecanoquímica se sirve de la fuerza mecánica para romper enlaces intramoleculares y producir así un cambio químico [43], se realiza moliendo los precursores iniciales con un molino de bolas [23], [38]. Este método presenta múltiples ventajas: se puede realizar a temperatura ambiente, no utiliza disolventes y los tiempos de reacción son cortos (de 10 a 60 minutos) [43]. En esta síntesis las sales metálicas pueden ser remplazadas por óxidos metálicos, lo que da lugar a agua como el único subproducto [43]. Una desventaja de este método es el tamaño de los cristales obtenidos: al ser microcristales se dificulta su posterior análisis estructural [14].

#### 2.2.4. Activación

El paso previo para poder utilizar un PCP es la activación, la cual consiste en la remoción de las moléculas huésped (disolvente u otras especies utilizadas durante la síntesis), esto sin comprometer su estructura [46]. Principalmente, existen cinco estrategias que han sido utilizadas para este propósito, las cuales se describen brevemente a continuación.

##### *Activación convencional*

Consiste en la remoción del disolvente y/u otras moléculas huésped mediante un tratamiento con calor al vacío, de manera análoga a las estrategias comúnmente usadas con las zeolitas y los carbones activados [46]. Desafortunadamente, para algunos PCPs no se logra acceso total a los poros o bien hay una pérdida de la cristalinidad; esto debido a que la tensión superficial y las fuerzas capilares generadas al momento de la activación podrían no ser compensadas por los enlaces de coordinación [46].

##### *Activación por intercambio de disolvente*

Una estrategia efectiva para la activación es el intercambio del disolvente con alto punto de ebullición (utilizado en la síntesis) por algún otro con un punto de ebullición más bajo, para después hacer una activación al vacío a una temperatura más baja sin comprometer la estructura del PCP [46]. A pesar de ser un método ampliamente utilizado, la porosidad medida puede ser menor a la estimada en los análisis de monocristales [46].

##### *Activación por $scCO_2$*

El uso de dióxido de carbono supercrítico es un método de activación relativamente nuevo cuya implementación ha comenzado a expandirse. Éste se basa en el principio del intercambio de disolvente: disolventes como el etanol (o algún otro que sea miscible en  $CO_2$  líquido) son intercambiados por  $CO_2$  líquido a altas presiones ( $>73$  atm) durante algunas horas. Después la muestra se lleva por encima de la temperatura crítica del  $CO_2$  ( $31$  °C) y finalmente es ventilada lentamente manteniendo la temperatura por encima del punto crítico. Este método tiene la ventaja de ser no tóxico y escalable, además de poder activar de manera efectiva PCP más “frágiles”, siendo así una estrategia de activación muy atractiva para este tipo de materiales [46].

##### *Activación por liofilización*

La activación por liofilización con benceno es una técnica novedosa para la activación de PCPs y que ha sido poco explorada. Primero, se hace un intercambio del disolvente por benceno, se congela la muestra a  $0$  °C para después regresar la muestra a temperatura ambiente, este ciclo se repite varias veces. En el último ciclo, la muestra es sometida a vacío a una temperatura y presión por debajo del punto triple del disolvente. Finalmente, la muestra se calienta para sublimar el benceno. Se pueden utilizar otros disolventes no cancerígenos como el ciclohexano [46].

##### *Activación química*

Este método es específico para ciertos tipos de PCP que utilizan un ácido en su síntesis para regular la nucleación y el crecimiento del PCP. Normalmente, estos ácidos son introducidos en exceso, por lo que tienen que ser removidos mediante un lavado riguroso o un tratamiento químico. Se han reportado procesos de activación con HCl con buenos resultados [46].

### 2.2.5. Modificación post-sintética

Aunada a las características antes mencionadas, existe la posibilidad de modificar la superficie de los PCPs para adaptarlo a las necesidades de alguna aplicación en específico. En principio, introducir grupos funcionales a un PCPs es más sencillo al compararlo con otros sólidos inorgánicos, debido a la presencia de los ligantes orgánicos que pueden ser modificados [47].

El método más utilizado para la síntesis de PCPs es el solvotermal (ver 2.2.3). Bajo estas condiciones resulta complicado insertar grupos funcionales a los ligantes, ya que muchos de ellos presentan problemas de solubilidad, no son resistentes a la temperatura o se pueden coordinar con los centros metálicos durante la síntesis [47]. Para evitar este tipo de factores, se ha optado por la modificación post-sintética (MPS).

Para la MPS, se debe tomar en cuenta que los reactivos tengan el tamaño adecuado para alcanzar el interior de los poros, para que la funcionalización se lleve a cabo tanto en la superficie interna como en la externa [47], y que las condiciones de reacción no afecten la estructura del PCP [36].

Existen diversas técnicas mediante las cuales se puede modificar un PCP, alterando sus propiedades físicas y química. Podemos mencionar tres de estos métodos, los cuales están esquematizados en la Figura 2-8: MPS covalente, MPS de coordinación y desprotección post-sintética. Cada uno de ellos se distingue por el tipo de enlace que rompe o forma al momento de la modificación [47]. Estos métodos no son exclusivos entre sí, por lo que la combinación de ellos puede dar lugar a materiales más complejos y con diversas funcionalidades.

#### *Modificación post-sintética covalente.*

El objetivo de este método es la introducción de un grupo funcional mediante la formación de un nuevo enlace covalente, generalmente con el ligante. El método de MPS covalente es actualmente el más investigado [47].

#### *Modificación post-sintética de coordinación*

Esta técnica busca crear un nuevo enlace de coordinación con algún componente del PCP. En algunos ejemplos de este método, un ligante se adhiere a la estructura del PCP coordinando con la SBU. En otros casos, se agrega una fuente metálica al PCP, la cual coordina con los ligantes [47].

#### *Desprotección post-sintética.*

Este método consiste en la ruptura de algún enlace dentro de la estructura del PCP, sin dañar a ésta última. Esta reacción deja al descubierto alguna funcionalidad química y le otorga otras propiedades al material resultante. Comparado con los otros métodos de MPS, la desprotección post-sintética ha sido menos explorada [47].

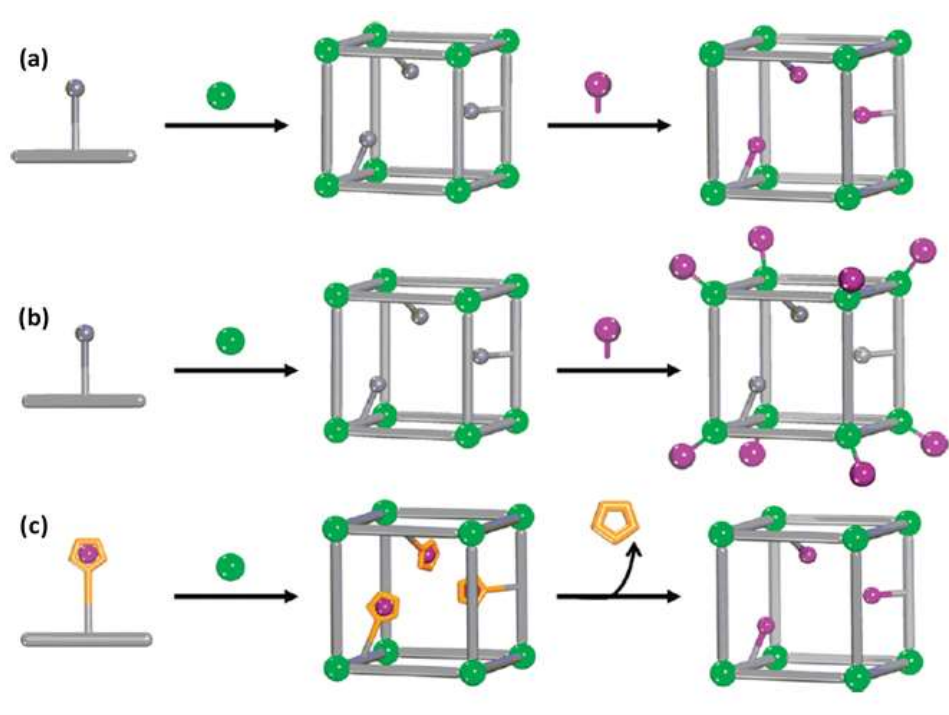


Figura 2-8. Esquemas de las principales técnicas de MPS. (a) MPS covalente. (b) MPS de coordinación. (c) Desprotección post-sintética [47].

## 2.3. CARACTERIZACIÓN DE PCPS

### 2.3.1. Difracción de rayos-X

Se puede obtener información sobre la estructura cristalina de un material utilizando difracción de rayos-X. Los rayos-X son una radiación electromagnética de alta energía y con una longitud de onda del mismo orden de magnitud que el espacio atómico en los sólidos [48]. Cuando uno de estos haces monocromáticos golpea un material, éste es dispersado en todas direcciones. La mayor parte de la radiación dispersada por un átomo anula la dispersada por otros átomos. Sin embargo, los rayos-X que golpean ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos se ven reforzados en lugar de eliminados; lo anterior se conoce como difracción de rayos-X y sucede cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg (Figura 2-9) [49]. En la ecuación de la ley de Bragg,  $\lambda$  corresponde a la longitud de onda del haz incidente,  $\theta$  es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección original del haz y  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar.

Cuando el material se prepara en forma de polvo fino, siempre habrá algunas partículas de polvos cuyos planos ( $hkl$ ) queden orientados en el ángulo  $\theta$  adecuado para satisfacer la ley de Bragg y se producirá un haz difractado con un ángulo  $2\theta$  en relación con el haz incidente. En un difractómetro, un detector de rayos-X registra los ángulos  $2\theta$  en los cuales se difracta el haz, dando un patrón característico de difracción. Este patrón nos dará la información sobre la estructura del material [49].

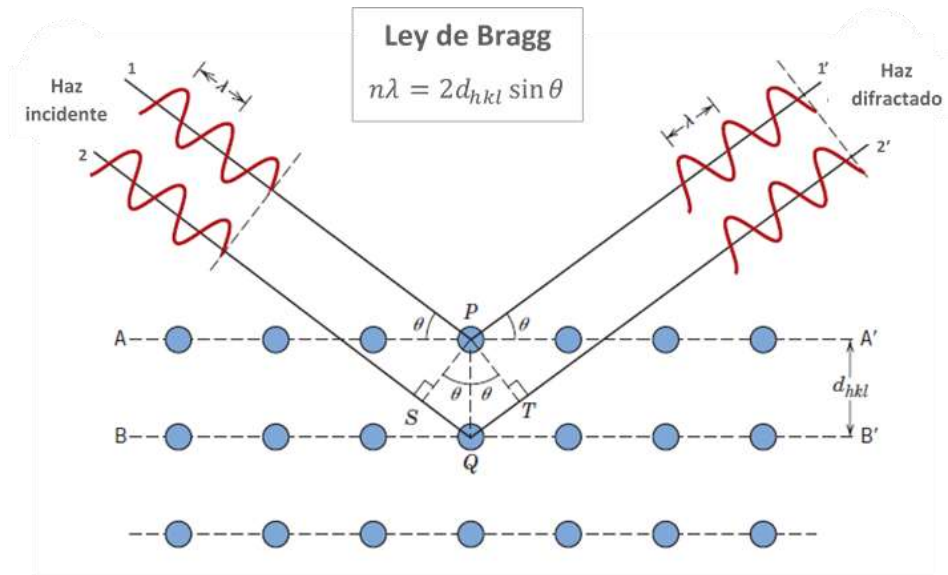


Figura 2-9. Difracción de rayos-X por los átomos de los planos A-A' y B-B'. [38]

El patrón obtenido funciona como una huella digital, de modo que es una buena técnica para identificar y caracterizar estructuras cristalinas, como los PCPs.

### 2.3.2. Análisis Termogravimétrico

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o el tiempo, al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente de forma lineal con el tiempo) [50]. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica [50].

Este análisis se realiza en una termobalanza, la cual tiene generalmente 4 componentes principales: la electrobalanza, el controlador, un horno con sensores, un programador y un sistema de adquisición de datos [51]; la Figura 2-10 presenta el esquema de una termobalanza.

Esta técnica no sólo nos ayuda a analizar reacciones de descomposición y la estabilidad térmica de un material, también se puede utilizar para estudiar la interacción del material con la atmósfera que lo rodea en condiciones isotérmicas; este tipo de análisis fueron efectuados en el presente trabajo.

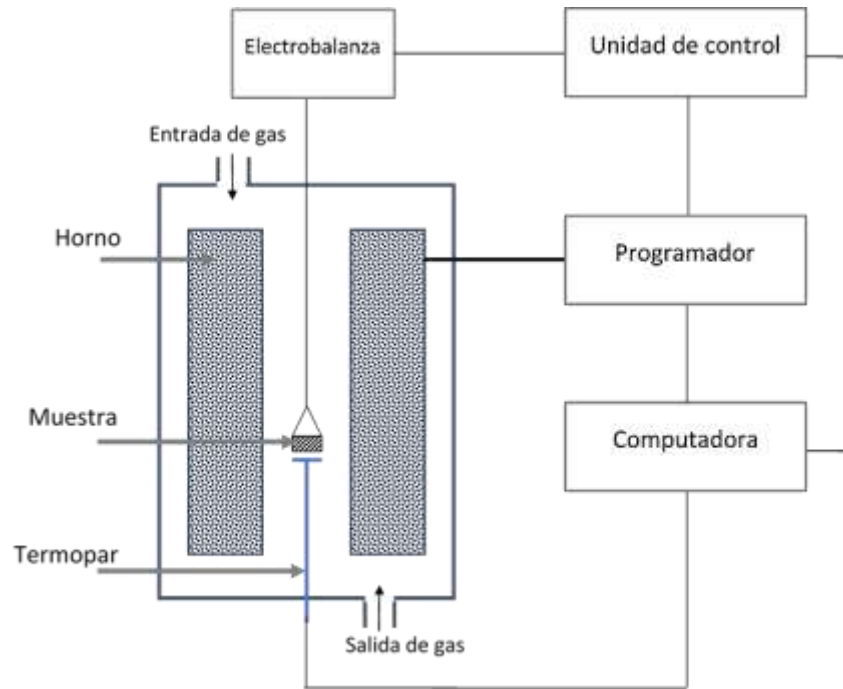


Figura 2-10. Esquema del sistema de una termobalanza. [51]

### 2.3.3. Adsorción de $N_2$

La adsorción de gases se utiliza generalmente para determinar tanto el área superficial como el tamaño y volumen de poro en diferentes materiales sólidos, siendo el nitrógeno uno de los gases más utilizados, ya que es inerte a la mayoría de los materiales [52]. Caracterizar la porosidad de un material resulta importante para conocer su posible comportamiento según el tipo de aplicación que se busque.

La IUPAC publicó en 1985 la clasificación de isotermas de adsorción (Figura 2-11) para identificar los diferentes tipos de fisisorción y de materiales porosos. En la Tabla 2-2 se presenta una breve descripción de esta clasificación. En el caso de la isoterma tipo I, la adsorción se realiza a presiones relativamente bajas y el valor máximo de captura está asociado con el volumen de poro, más que con el área superficial [52].

La aplicación de un método matemático a los datos obtenidos por la adsorción de gases, es necesario para obtener más información del material estudiado, como el área superficial. El método más utilizado es el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) [52]. Durante el proceso de adsorción física, a una presión relativamente baja, los primeros sitios cubiertos dentro del poro son los más energéticos. Conforme la presión del adsorbato se incrementa, se va creando una capa en la superficie del poro. Una vez completada la primera capa (monocapa), las siguientes moléculas formaran una capa encima de la primera. El método BET se basa entonces en la determinación experimental del número de moléculas que se requieren para formar una monocapa, aun sí en la realidad se forman más de una capa al interior del poro [53]. Las ecuaciones de este método pueden

encontrarse fácilmente en la literatura [52]. El valor obtenido se expresa como una relación entre el área total y el peso de la muestra ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ).

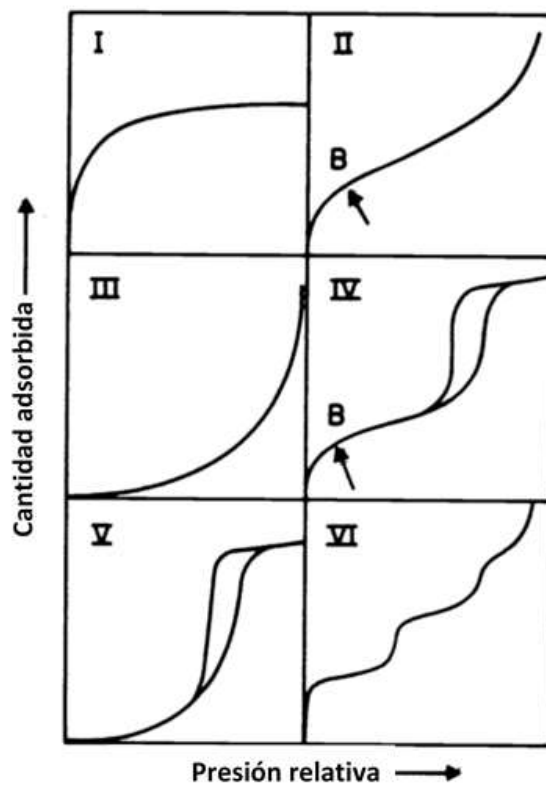


Figura 2-11. Clasificación de tipos de isothermas hecha por la IUPAC. [42]

Tabla 2-2. Descripción de la clasificación de las isothermas de adsorción [52].

Tipo de isoterma	Descripción	Tipo de isoterma	Descripción
I	Sólido microporoso	IV	Sólido mesoporoso
II	Sólido no poroso o macroporoso	V	Interacción adsorbato – adsorbente débil.
III	Interacción adsorbato – adsorbente débil.	VI	Sólido con una superficie no porosa muy uniforme



## 2.4. APLICACIONES DE PCPs

Las propiedades antes mencionadas y la posibilidad casi infinita de combinaciones entre metales y ligantes, abren un amplio abanico de posibles aplicaciones para estos materiales. A continuación se describen brevemente las más relevantes hasta el momento.

### 2.4.1. Catálisis

Actualmente, uno de los materiales utilizados comercialmente para catálisis son las zeolitas. Al poseer características similares a éstas últimas (gran superficie interna y estructura porosa ordenada) [54], los PCP han incursionado en el campo de la catálisis. Si bien los PCPs no compiten con las zeolitas en cuanto a estabilidad térmica y química, su composición orgánica e inorgánica ofrece una variedad de estructuras mucho más amplia. Esta versatilidad le da una ventaja por encima de otros materiales, ya que en principio es posible diseñar el sitio activo y el medio con una buena precisión [55].

Los PCPs pueden funcionar como catalizadores mediante la presencia de centros metálicos insaturados, ligantes funcionalizados con grupos orgánicos o bien, con la incorporación de complejos metálicos al ligante [38], lo cual puede ser directamente durante la síntesis o mediante MPS [55].

El sistema de poros de los PCPs puede funcionar como el espacio físico en el cual las especies catalizadoras están encapsuladas o como el espacio donde se lleva a cabo la reacción [55]. En este último escenario, el PCP puede ser sólo espectador o participar en la reacción catalítica (estabilizando estados de transición, orientado moléculas o introduciendo sitios activos adicionales) [55].

### 2.4.2. Biomedicina

Una de las limitaciones de los medicamentos convencionales orales, es la imposibilidad de liberar de manera controlada el fármaco. Dos alternativas para este problema han sido utilizadas: sistemas de liberación orgánicos y sistemas de liberación inorgánicos. Los sistemas orgánicos tienen la ventaja de poder capturar diversos tipos de medicamentos y son altamente biocompatibles. A diferencia de los sistemas orgánicos, en los sistemas inorgánicos es posible controlar la tasa de liberación del medicamento, aunque su capacidad de almacenamiento es menor [36].

Al tener características híbridas y agrupar las características de los dos métodos mencionados anteriormente, los PCPs pueden ser utilizados para mecanismos de liberación controlada de medicamentos. Los metales más adecuados para ser utilizados en este tipo de aplicaciones son Ca, Mg, Zn, Fe, Ti o Zr [56]. En el caso de los ligantes, son preferidos aquellos con un carácter exógenos (naturales o sintéticos) que no intervengan con los procesos corporales [56]. Su principal desventaja es el tamaño de poro; al estar normalmente en el rango de microporos, la captura o el número de moléculas que pueden ser almacenadas se ve limitada [36].

De modo que se busca sintetizar PCPs con mesoporos para este tipo de aplicación. Horcajada et al. han utilizado dos PCPs mesoporosos para explorar la liberación controlada de ibuprofeno, MIL-100 y MIL-101 [57]. Los resultados obtenidos para el PCP MIL-100 fueron una adsorción de 0.34 g ibuprofeno/MIL-100 deshidratado con una liberación de 3 días. La adsorción para el PCP MIL-101 fue de 1.4 g/MIL-101 deshidratado con una liberación de 6 días.

### 2.4.3. Separación y almacenamiento de gases

En condiciones ambientales, las moléculas pequeñas de los gases poseen una interacción intermolecular baja, lo cual representa un problema al momento de almacenarlas. En estas condiciones, los PCPs poseen diversas ventajas comparados con las zeolitas y los carbones activados, ya que el orden y la densidad de sus microporos favorecen el encapsulamiento; lo anterior se ve reflejado en una mejor captura [14]. Estas características sugieren entonces que los PCPs pueden ser utilizados para almacenar gases para diversas aplicaciones, como combustibles alternativos o la limpieza de la atmósfera.

EL primer estudio de adsorción de hidrógeno fue realizado en 2003 en el PCP MOF-5, confirmando su potencial para almacenar  $H_2$  [34]. En general, la funcionalidad de los ligantes orgánicos tiene una ligera influencia en la adsorción de  $H_2$ , lo que ha llevado obtener mejores resultados es la construcción de PCPs con volúmenes de poro y áreas superficiales más grandes. Un ejemplo es el PCP de baja densidad NU-100, el cual presenta una captura de 9% en peso a 77 K y 56 bar, este es el mejor valor reportado hasta el momento [34].

Otra opción para combustibles alternativos es el metano ( $CH_4$ ), el primer estudio de adsorción de metano en un PCP a altas presiones fue reportado en el 2000. El PCP estudiado fue el  $CuSiF_6(BPy)_2$  con un valor de captura de  $104 \text{ mg g}^{-1}$  a 36 atm y 298 K [34]. Similar a la estrategia para una mayor captura de  $H_2$ , en el caso del metano también se busca sintetizar PCP con mayor espacio, tal es el caso del PCP MOF-210, con una capacidad de adsorción de  $476 \text{ mg g}^{-1}$  a 80 bar y 298 K [34].

Los PCPs también son una opción para evitar la acumulación de  $CO_2$  en la atmósfera. En 2005, un estudio detallado de la adsorción de  $CO_2$  en el material MOF-177 mostró que su capacidad de adsorción era de  $1470 \text{ mg g}^{-1}$ . En su momento, era un valor que excedía cualquier valor reportado por otro material [34]. Actualmente, el valor más alto de captura de  $CO_2$  a altas presiones lo tiene el PCP MOF-200 ( $2437 \text{ mg g}^{-1}$  a 50 bar y 278 K) [34].

## 2.5. CAPTURA DE $CO_2$ EN PCPs EN CONDICIONES DE POST-COMBUSTIÓN

### 2.5.1. Antecedentes

Actualmente, el reto más grande para la implementación de la captura de  $CO_2$  en plantas de energía es el descubrimiento de nuevos materiales con características físicas y químicas adecuadas para ser utilizados en escenarios reales. La composición típica de un flujo de gas post-combustión se muestra en la Tabla 2-3, sus principales componentes son  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  y  $O_2$ . Este flujo es liberado a una presión total de  $\sim 1$  bar con una temperatura que oscila entre 30 y 60 °C [58]. Debido a la concentración relativamente baja de  $CO_2$  (15 – 16%) y las grandes cantidades de  $N_2$  (73 – 77%)

contenidas en este flujo, la selectividad entre CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> es un factor crucial en el método de captura [58].

**Tabla 2-3.** Composición típica de un flujo de gas post-combustión para una planta de energía [58].

Molécula	Concentración (en volumen)
N <sub>2</sub>	73 – 77%
CO <sub>2</sub>	15 – 16%
H <sub>2</sub> O	5 – 7%
O <sub>2</sub>	3 – 4%
SO <sub>2</sub>	800 ppm
SO <sub>3</sub>	10 ppm
NO <sub>x</sub>	500 ppm
HCl	100 ppm
CO	20 ppm
Hidrocarbonos	10 ppm
Hg	1 ppb

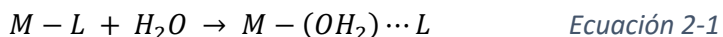
Hasta el momento, los valores máximos de captura de CO<sub>2</sub> en condiciones de post-combustión superan el 20% en peso. La serie de PCPs M<sub>2</sub>(dobdc) lidera esta lista, a 25°C se reportan valores de 27.5%, 24.9%, 23.9% y 19.8% con Mg, Co, Ni y Zn como centros metálicos respectivamente [58]. Cabe señalar que estos resultados corresponden a experimentos de captura estáticos. Un escenario más realista debería considerar la parte dinámica de la captura.

### 2.5.2. PCPs estables en agua

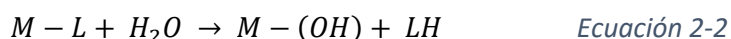
Una posible desventaja de los PCPs es su poca estabilidad ante la presencia de agua, debido a los relativamente débiles enlaces de coordinación entre los SBU y los ligantes. Desafortunadamente, muchos de los PCPs con atractivas propiedades adsorben cantidades considerables de H<sub>2</sub>O, lo que resulta en un colapso de la estructura y una reducción en su capacidad de adsorción [59].

Para estudiar la estabilidad de la estructura de un PCP ante la presencia de agua, Low y colaboradores realizaron una serie de experimentos con diferentes PCPs [60]. Su trabajo sugiere un mecanismo de reacción entre un PCP y agua.

La reacción del agua con el centro metálico (hidratación) puede llevar a un desplazamiento del ligante y/o hidrólisis. La reacción de desplazamiento del ligante requiere la inserción de una molécula de agua en el enlace metal-ligante, como se muestra en la Ecuación 2-1.



Durante la reacción de hidrólisis, se rompe el enlace metal-ligante y el agua se disocia en un ion hidróxido y un protón. EL ion hidróxido se une al metal mientras que el protón se une al ligante (Ecuación 2-2). Esta reacción lleva al colapso de la estructura del PCP.



Como resultado de sus experimentos, Low y colaboradores sugieren que los enlaces metal-oxígeno presentes en la estructura tienen un rol importante en la estabilidad del PCP ante el agua [60]. Otra conclusión derivada de estos experimentos, es la naturaleza del centro metálico, aquellos PCPs con iones tri- o tetravalentes resultaron tener una mayor resistencia al agua [58], [60].

Existen diversas investigaciones que estudian la estabilidad de PCPs en agua líquida, sin embargo, sólo unos cuantos exploran diferentes niveles de humedad y temperatura. Además, para aplicaciones de captura de CO<sub>2</sub> post-combustión, es importante considerar la estabilidad ante el vapor de agua, más que al agua líquida [58].

### 2.1.1. PCPs y captura de CO<sub>2</sub> en presencia de agua

Mientras que el gran reto de la captura de CO<sub>2</sub> es poder separarlo del N<sub>2</sub>, el estudio detallado de la captura de CO<sub>2</sub> en condiciones de post-combustión requiere considerar la presencia de agua, ya que el flujo de gases de este proceso está saturado con un 5-7% de H<sub>2</sub>O (en volumen, Tabla 2-3) [58]. De ahí que la aplicación de PCPs para la captura de CO<sub>2</sub> en condiciones de post-combustión requiera evaluar tanto su estabilidad ante el vapor de agua, como el efecto de este vapor en la separación de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> [58].

Un ejemplo del efecto del agua en la captura de CO<sub>2</sub> es el caso de las zeolitas [61]. Al utilizar zeolitas tradicionales en la captura de CO<sub>2</sub> de un flujo de gas, éstas absorben una cantidad considerable de agua, de modo que el CO<sub>2</sub> no puede interactuar con los sitios activos del material, disminuyendo así su eficiencia [61].

En el caso de los PCPs, algunos de ellos presentan superficies hidrofílicas, generando así fuertes interacciones con las moléculas de agua [61]. Si bien estas interacciones pueden inicialmente no dañar su estructura, sí pueden reducir su capacidad de captura. Tal es el caso del PCP HKUST-1, en presencia de agua a 1 bar, menos de 1 mmol/g de CO<sub>2</sub> capturado, este valor es claramente menor a 5 mmol/g de CO<sub>2</sub> capturados en medio anhidro [61]. Además, la estructura de este PCP se daña ante 30% de humedad relativa y su captura decrece un 75% [61]. Por otro lado, la presencia de agua puede afectar la capacidad de separación del PCP.

Sin embargo, en ciertos casos la presencia de agua puede favorecer la captura de  $\text{CO}_2$ . Lewellyn y colaboradores realizaron experimentos de captura de  $\text{CO}_2$  en presencia de agua con tres PCPs: HKUST-1, UiO-66 y MIL-100(Fe) [62]. Para HKUST-1 se confirma su mediana estabilidad al agua y no se observa una mejora en la captura y para UiO-66 no existe una mejora notable en la captura de  $\text{CO}_2$  al compararlo con las condiciones anhidras. No obstante, para MIL-100(Fe) la captura se ve sorprendentemente mejorada al adsorber 5 veces más que en ausencia de agua [62].

Este trabajo propone un mecanismo de captura en base al tamaño de poro. UiO-66 es un material microporoso, mientras que MIL-100(Fe) presenta macroporos. La Figura 2-12 presenta los posibles mecanismos de adsorción propuestos por Lewellyn. Las moléculas de agua pre-equilibrada en los macroporos forman “bolsas” microporosas (*microporous pockets*) (Figura 2-12a) que se llenan posteriormente con  $\text{CO}_2$  (Figura 2-12b) a una presión menor que en la ausencia de agua. Sin embargo, pareciera que las moléculas de  $\text{CO}_2$  son capaces de desplazar algunas moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  y mejorar así la captura (Figura 2-12c). En el caso de un microporo como en el UiO-66, sugieren que a bajas presiones y ante la presencia de agua, la captura no se ve mejorada debido a que el agua pre-adsorbida limita la accesibilidad al microporo (Figura 2-12d), aunque también pudiera existir un desplazamiento de moléculas de agua (Figura 2-12e).

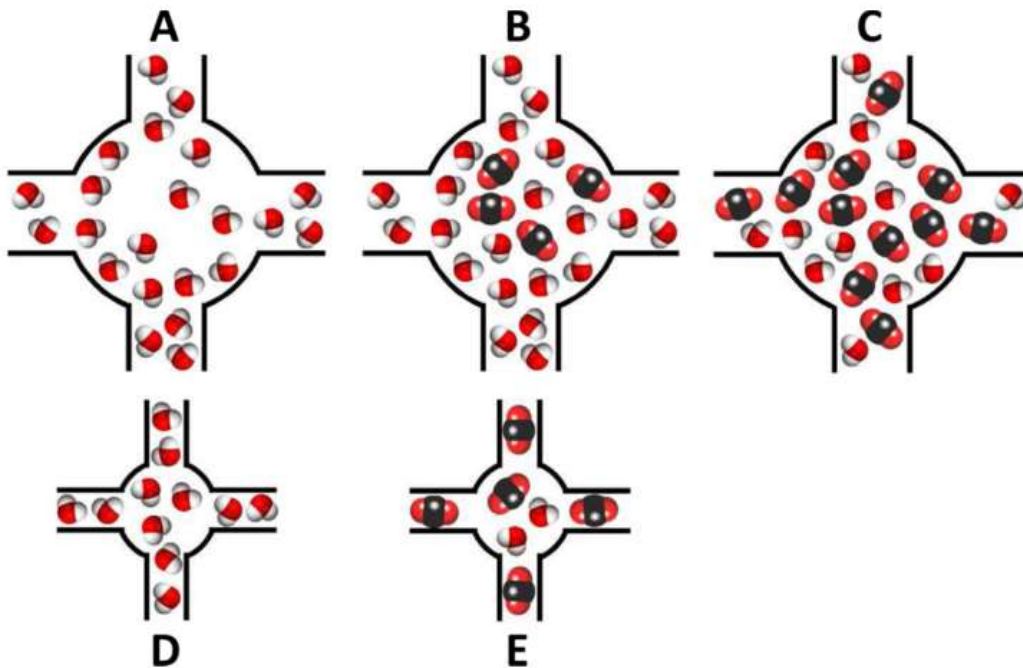


Figura 2-12. Esquema de los posibles mecanismos de adsorción de  $\text{CO}_2$  en presencia de humedad [62].

## 2.2. MIL-53(Al)

El PCP MIL-53 (Al), fue sintetizado por primera vez por el grupo de Gérard Férey en el Instituto Lavoisier [20]. Está formado por *clusters* octaédricos de  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$  y por cadenas de 1,4-benzenodicarboxilato (BDC) como ligantes orgánicos (Figura 2-13). Los centros metálicos están unidos mediante grupos hidroxilo (OH), con un átomo de O coordinado con dos átomos de Al (Figura 2-14).

Su área Langmuir es de  $1590 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y sus poros vacíos poseen un diámetro de  $8.5 \text{ \AA}$  [20]; se ha reportado también un área BET de  $\sim 1100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  [36].

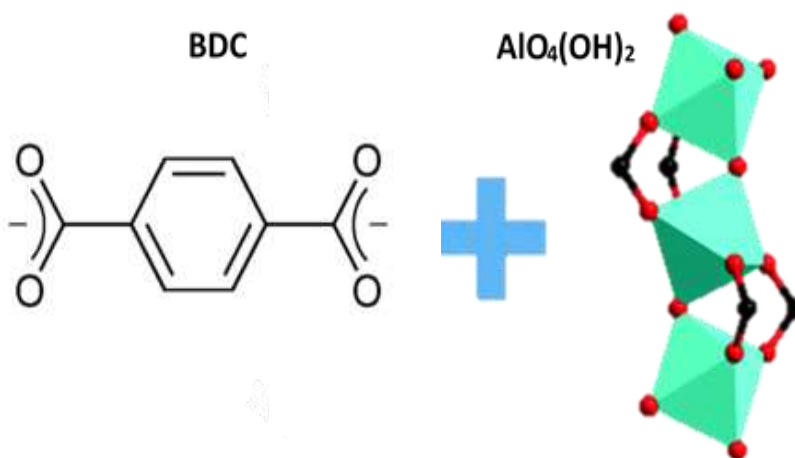


Figura 2-13. Componentes del material MIL-53.

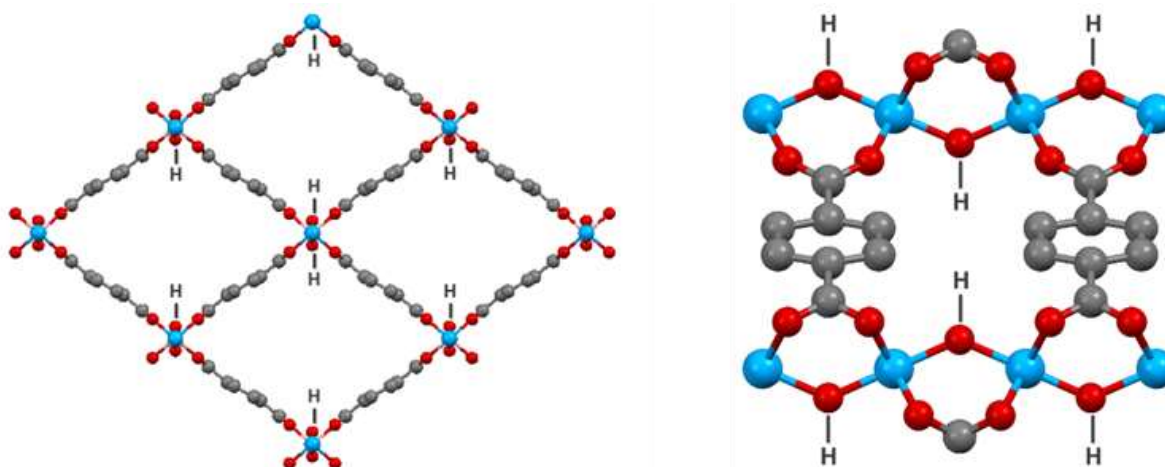
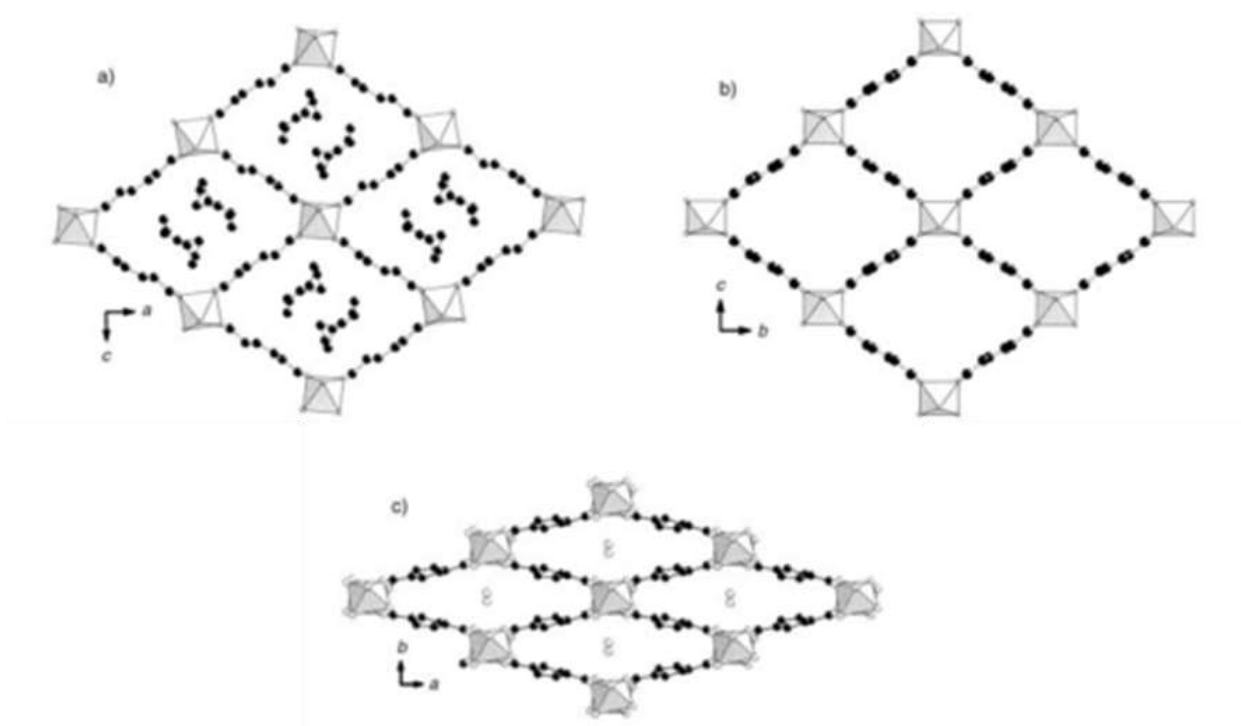


Figura 2-14. Izquierda: vista de la estructura de MIL-53(Al) a lo largo del eje del poro. Derecha: cadenas de MIL-53(Al). Al: azul, C: gris, O: rojo.

Este PCP tiene un comportamiento flexible ante estímulos externos, a altas presiones sus poros se abren, mientras que ante la presencia de agua a temperatura ambiente el diámetro de sus poros tiende a disminuir, este cambio es reversible [20]. La Figura 2-15 muestra este comportamiento en diferentes condiciones. En ella observamos el tamaño del poro de la muestra sintetizada, con restos de ligante en los poros (Figura 2-15a). Después de una calcinación, los poros quedan vacíos con su tamaño máximo (Figura 2-15b). Finalmente, la Figura 2-15c muestra el PCP en condiciones de temperatura ambiente, se pueden observar moléculas de agua dentro de los poros. Este efecto puede favorecer la captura de  $\text{CO}_2$ , al ser sus poros un poco más pequeños en condiciones de humedad, la selectividad ante ciertas moléculas puede verse favorecida [58].



**Figura 2-15.** Vista de la estructura 3D del material MIL-53(Al). (a) Muestra sintetizada, se observan restos de ligante en los poros. (b) Muestra calcinada. (c) Muestra hidratada. Octaedros grises:  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ , C: negro, O: gris. [20].

Además, este PCP ha demostrado tener una inusual resistencia al agua y soluciones con diferentes pH, en un amplio rango de temperaturas (ambiente – 100 °C) [64]. Las características de este PCP, particularmente su estabilidad al agua y la presencia de grupos  $\text{OH}^-$  en su estructura, hacen de este PCP un buen candidato para la captura de  $\text{CO}_2$  en condiciones de post-combustión.

## 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 3.1. SÍNTESIS

Las muestras de MIL-53(Al) utilizadas en este trabajo, fueron sintetizadas en la Universidad de Nottingham mediante un método recientemente reportado [65]. La síntesis se realiza en flujo continuo utilizando agua como único medio de reacción. Los reactivos utilizados fueron una solución de nitrato de aluminio nonahidratado  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y una de sal disódica de ácido tereftálico ( $\text{Na}_2\text{L}$ ), en proporción 1:1 con una concentración de  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  [65]. A diferencia de los tres días que lleva la síntesis original [20], este método tiene un tiempo de residencia de 5 a 6 minutos. La Figura 3-1 muestra el sistema utilizado para esta síntesis.

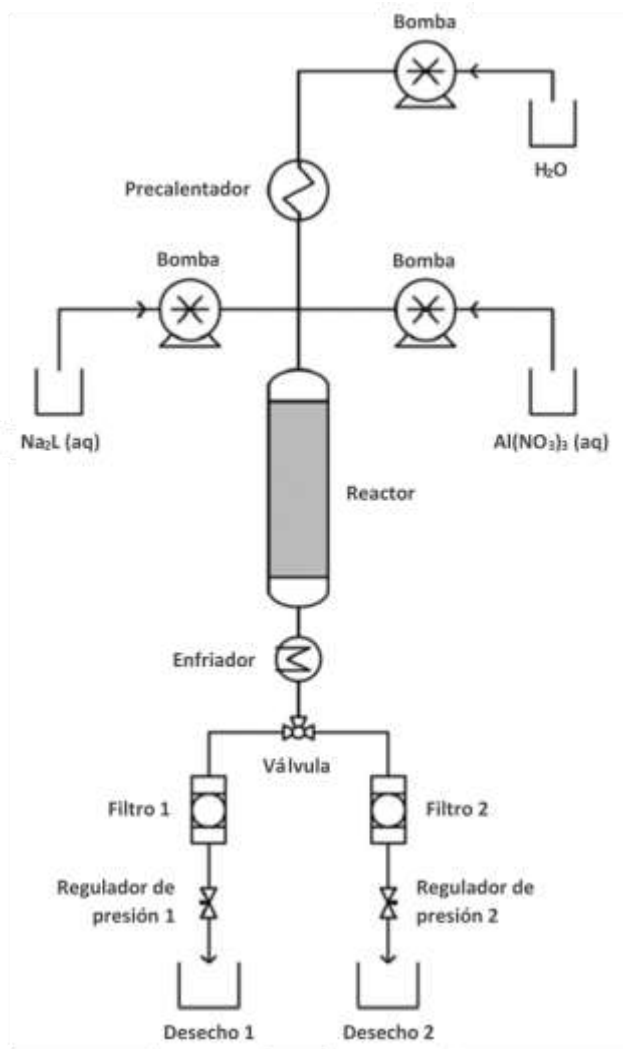


Figura 3-1. Esquema del sistema de flujo continuo utilizado en la síntesis de MIL-53(Al) [65].



### 3.1.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA SINTETIZADA

El análisis termogravimétrico (TGA) de la muestra sintetizada se realizó en una termobalanza Q500HR (TA Instruments) (Figura 3-2a) bajo una atmósfera de  $N_2$  con una rampa de  $2\text{ °C min}^{-1}$ .

Las pruebas de adsorción de  $N_2$  se realizaron mediante una técnica volumétrica convencional en un equipo Micromeritics ASAP 2020 sorptometer. El área superficial fue calculada usando el método BET, con base en los datos de adsorción de la presión parcial ( $p/p_0$ ) en un rango de 0.01 a 0.04.

### 3.2. ACTIVACIÓN

Previo a las pruebas de adsorción, es necesario hacer una activación del material, para eliminar cualquier gas o agua pre-adsorbidos en los poros.

La activación de las muestras de MIL-53(Al) se realizó en una termobalanza Q500HR (TA Instruments) (Figura 3-2a) a una temperatura de  $180\text{ °C}$  durante 60 minutos, bajo un flujo de  $N_2$  ( $60\text{ ml min}^{-1}$ ).

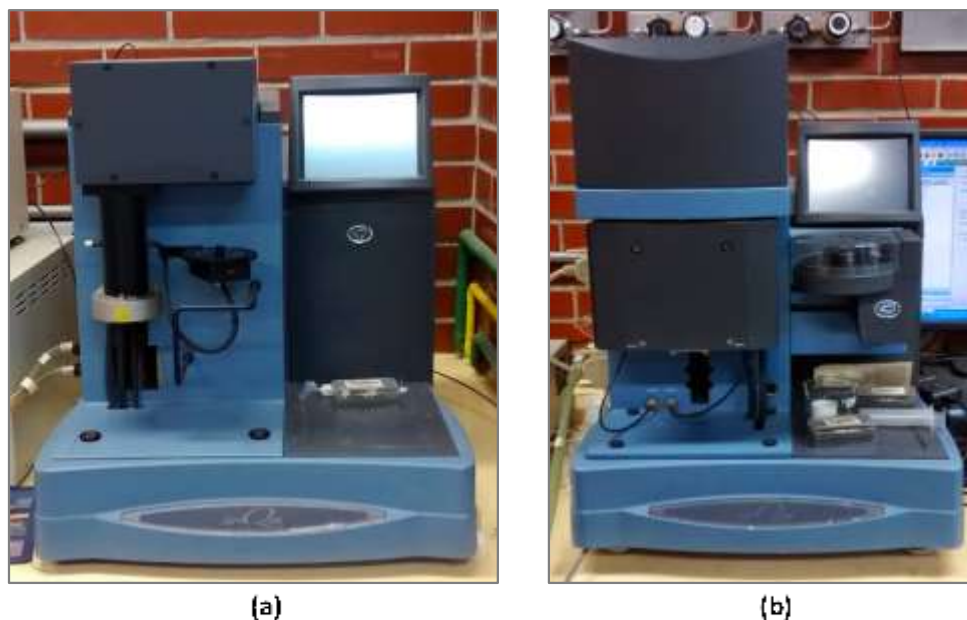


Figura 3-2. (a) Termobalanza Q500HR (TA Instruments). (b) Termobalanza Q5000SA (TA Instruments).

### 3.3. ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub> EN CONDICIONES ANHIDRAS, MODO DINÁMICO

Para los experimentos de adsorción de CO<sub>2</sub> se escogieron dos temperaturas relevantes en el proceso de captura de este gas: 30 y 50 °C [66]. Los experimentos fueron realizados en una termobalanza Q500HR (TA Instruments) (Figura 3-2a). Para cada temperatura, se llevaron a cabo experimentos dinámicos de captura de CO<sub>2</sub> con un flujo constante de 60 ml min<sup>-1</sup> durante 120 minutos. La Figura 3-3 esquematiza los experimentos realizados.

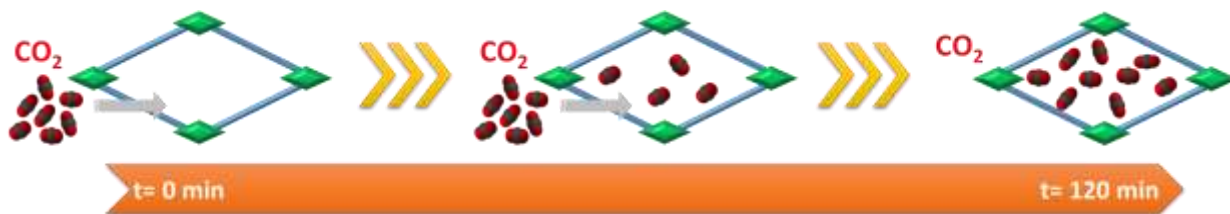


Figura 3-3. Esquema de los experimentos de captura de CO<sub>2</sub> en condiciones anhidras.

### 3.4. ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub> EN CONDICIONES DE HUMEDAD RELATIVA, MODO DINÁMICO

Para los experimentos de adsorción de CO<sub>2</sub> en presencia de agua, se utilizó una termobalanza con una cámara de humedad controlada, (Q5000SA de TA Instruments, Figura 3-2b). Las muestras tuvieron una segunda activación previa de 20 minutos bajo un flujo de N<sub>2</sub> (60 ml min<sup>-1</sup>) a 70 °C.

Estos experimentos se llevaron a cabo en dos etapas. En la primera, una muestra de MIL-53(Al) fue colocada en una atmósfera de humedad controlada y el cambio en peso por la adsorción de agua fue medido durante 120 minutos. En la segunda etapa, otra muestra de MIL-53(Al) fue colocada en la misma atmósfera de humedad, pero esta vez bajo un flujo constante de CO<sub>2</sub> (60 ml min<sup>-1</sup>) durante 120 minutos. La Figura 3-4 esquematiza las etapas anteriormente descritas.

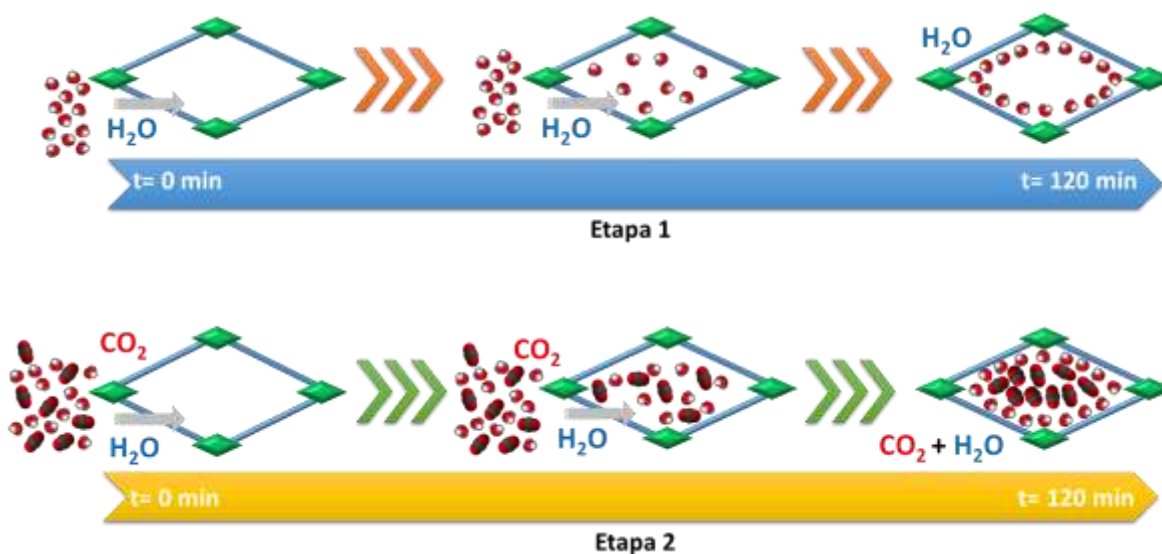


Figura 3-4. Esquema de los experimentos de captura de  $CO_2$  en condiciones de humedad relativa.

### 3.5. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Con el fin de observar posibles cambios en la estructura, se realizaron análisis de difracción de rayos-X a cada muestra después de la captura de  $CO_2$ .

Estos análisis fueron realizados en un difractómetro Rigaku ULTIMA-IV. Este equipo trabaja con una lámpara de Cu (44kV 40mA) (Figura 3-5). Los análisis se hicieron bajo condiciones ambientales en un intervalo de  $5$  a  $40^\circ$ , con un paso de  $0.02^\circ$  y una velocidad de  $0.5^\circ \text{ min}^{-1}$ .



Figura 3-5. Difractómetro Rigaku ULTIMA IV.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA

La muestra sintetizada en la Universidad de Nottingham fue calcinada en un horno a 330 °C por tres días, para eliminar el ácido tereftálico que pudiera haber quedado dentro de los poros. Para comprobar la integridad estructural del material después de la calcinación, se realizó un análisis termogravimétrico (Figura 4-1) y se obtuvo el patrón de difracción de rayos-X de la muestra (Figura 4-2).

En la curva de descomposición de la muestra (Figura 4-1) podemos observar que se pierde ~2% de su peso inicial alrededor de 100 °C, esto debido a la evaporación de agua adsorbida del ambiente. La muestra se mantiene estable hasta ~500 °C, temperatura a la cual inicia la descomposición del ligante y por lo tanto se colapsa la estructura, perdiendo ~60% de su peso inicial; lo anterior concuerda con los valores reportados [20]. El patrón de rayos-X de la muestra MIL-53(Al) calcinada (Figura 4-2) coincide con el patrón simulado, lo que confirma que la remoción del ácido tereftálico del interior de los poros no afectó su estructura.

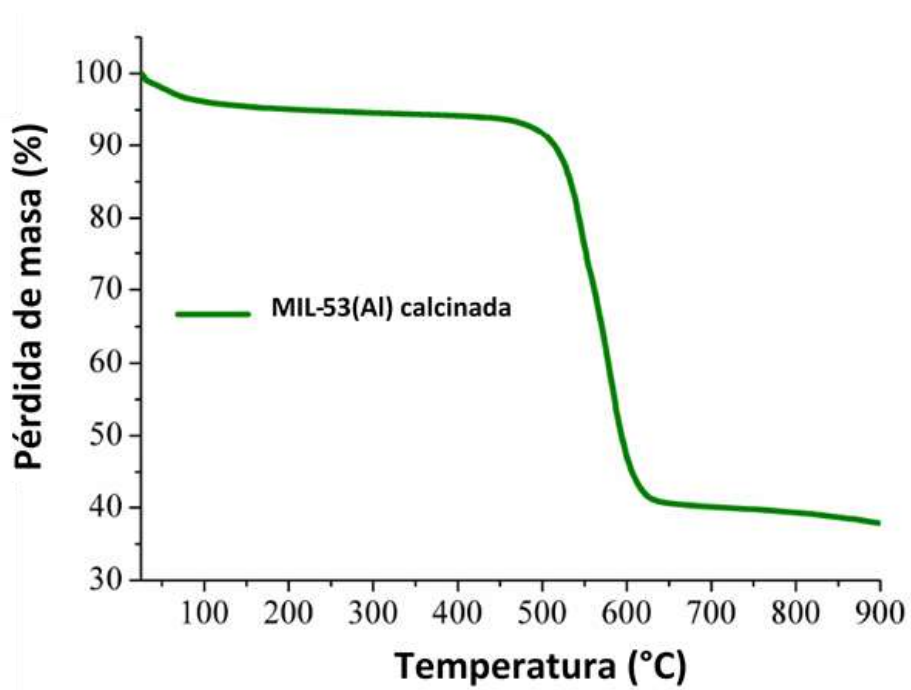


Figura 4-1. Análisis termogravimétrico de la muestra MIL-53(Al) calcinada.

Para medir el área superficial, se realizaron isotermas de adsorción de  $N_2$ , a una muestra de MIL-53(Al) activada, a 77 K. El área BET obtenida fue de  $1096 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .

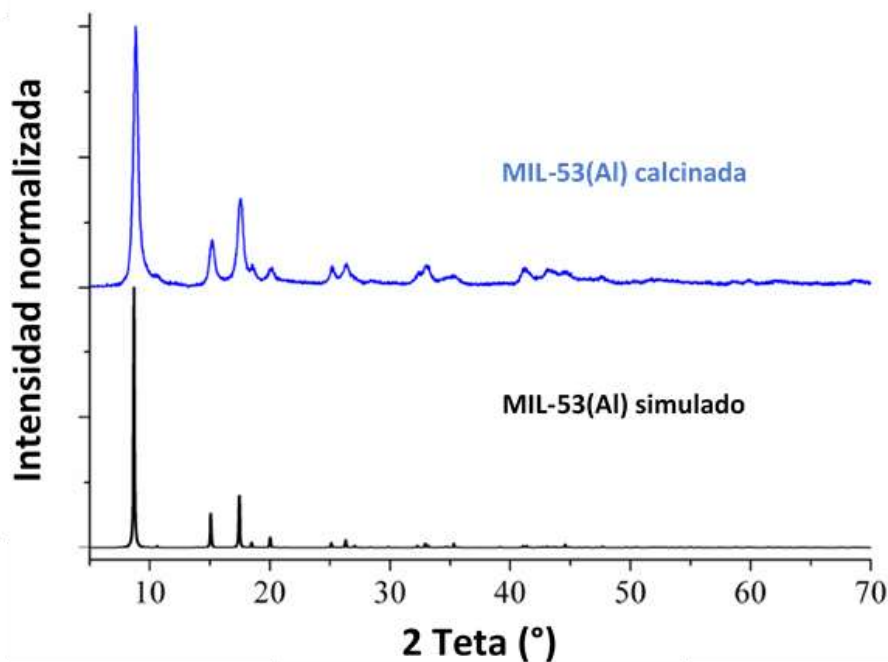


Figura 4-2. Patrón de difracción simulado (negro) y patrón de difracción de la muestra MIL-53(Al) calcinada (azul).

#### 4.2. ADSORCIÓN DE $CO_2$ EN CONDICIONES ANHIDRAS

Para los experimentos de adsorción de  $CO_2$  se escogieron dos temperaturas relevantes en el proceso de captura de este gas: 30 y 50 °C [66]. Para cada temperatura, se realizaron experimentos dinámicos de captura de  $CO_2$  con un flujo constante de 60 ml/min, con una activación previa.

Los resultados de la captura de  $CO_2$  se muestran en la Figura 4-3a. La ganancia en peso observada en cada isoterma representa la cantidad de  $CO_2$  capturado. En ambas isotermas se observa que la captura máxima se alcanzó después de 10 minutos aproximadamente y se mantuvo constante hasta el final del experimento (120 minutos). A 30 °C la captura máxima fue de 3.5% en peso, mientras que a 50 °C la ganancia fue de 2.1% en peso; como se puede apreciar en las isotermas de la Figura 4-3a, conforme aumenta la temperatura, la captura de  $CO_2$  disminuye. Lo anterior se atribuye a la mayor energía cinética de las moléculas de  $CO_2$  debido al aumento de la temperatura; lo cual repercute en la cantidad de  $CO_2$  capturado.

Para confirmar que la disminución en la captura de  $CO_2$  no se debió a una degradación de la muestra por efecto de la temperatura, se realizaron análisis de difracción rayos-X a las muestras después de la captura (Figura 4-3b). Se comprobó que la muestra mantiene su estructura cristalina.

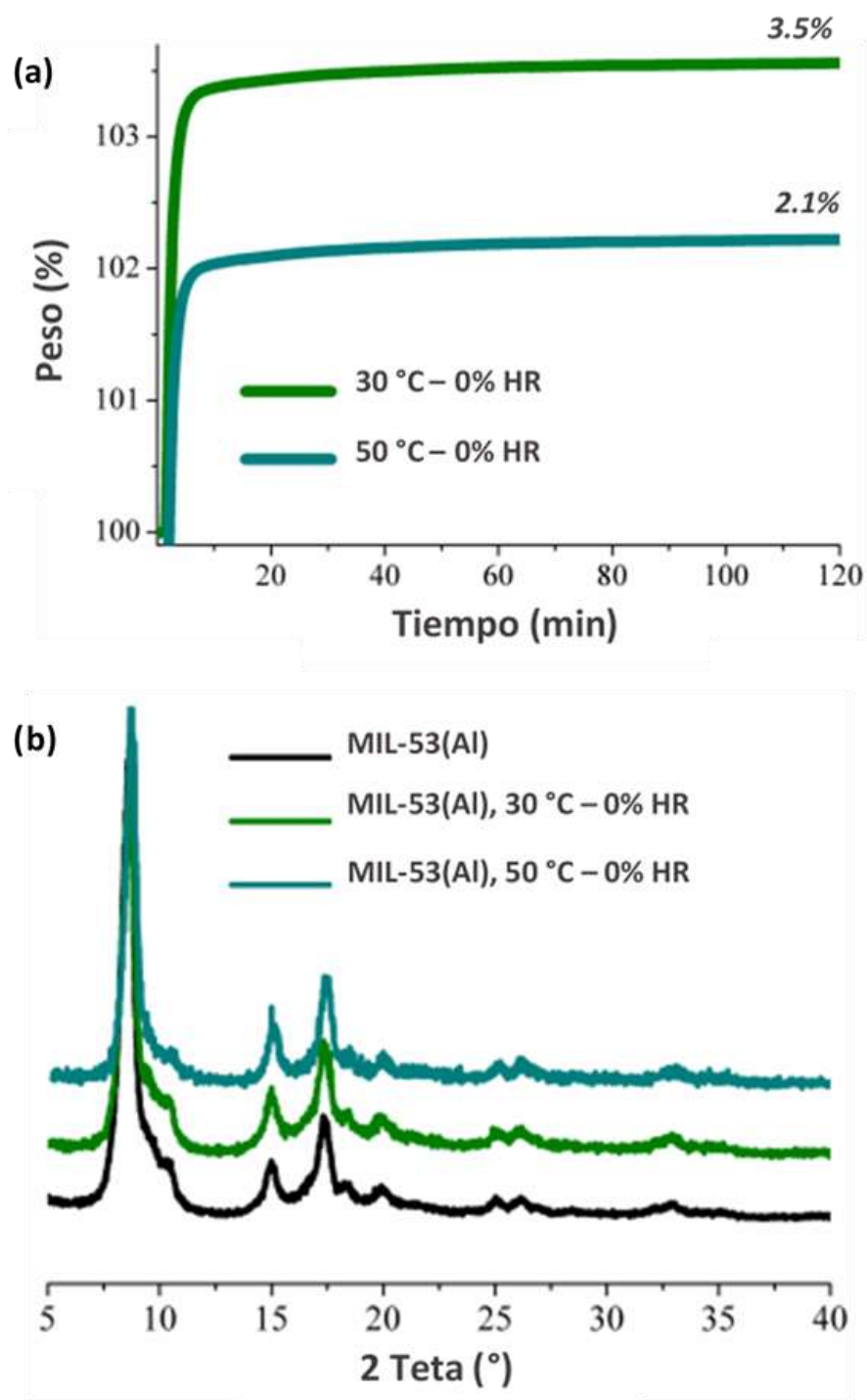


Figura 4-3. (a) Captura de CO<sub>2</sub> en condiciones anhidras a 30 °C y 50 °C. (b) Patrones de difracción de rayos-X de las muestras MIL-53(Al) antes y después de la captura de CO<sub>2</sub>.

### 4.3. ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub> EN CONDICIONES DE HUMEDAD RELATIVA

Se realizaron pruebas de adsorción bajo una atmósfera de humedad controlada, después de un proceso de activación.

Para medir la captura de CO<sub>2</sub> en presencia de vapor de agua, dos muestras de MIL-53(AI) fueron colocadas, por separado, en la termobalanza y para cada una de ellas se ajustó la atmósfera a 20% de humedad relativa (HR) y a una temperatura de 30 °C. La primera muestra se mantuvo bajo un flujo constante de CO<sub>2</sub> durante 120 minutos y se registró el cambio en peso. El experimento fue repetido con la segunda muestra, pero sin el flujo de CO<sub>2</sub>. Los resultados de ambos experimentos se muestran en la Figura 4-4. Las isoterma de los experimentos de captura cinética muestran un aumento en el peso de ambas muestras con respecto al tiempo. Este cambio se debe a la captura de CO<sub>2</sub> y agua en la primera muestra (línea roja) y sólo agua en la segunda (línea azul).

Observando las isoterma obtenidas, se puede apreciar que el aumento gradual en peso para la primera muestra (línea roja, Figura 4-4) se estabiliza alrededor de los 20 minutos después de haber iniciado con el experimento. En el caso de la captura de CO<sub>2</sub> en condiciones anhidras, la captura se estabiliza más rápido, a los 10 minutos (Figura 4-3a). Esta diferencia en el tiempo de estabilización se debe a la naturaleza del proceso de adsorción de vapor de agua en materiales microporosos, el cual generalmente toma más tiempo comparado con el proceso de adsorción de otros gases [67].

El valor de captura máxima de CO<sub>2</sub> con un 20% HR se obtiene con la diferencia de ambas isoterma; es decir, restando la contribución del agua a la primera isoterma. Una vez alcanzado el equilibrio, el valor máximo de CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O fue de 106.7%, mientras que para la captura de H<sub>2</sub>O el valor máximo fue de 101.5%. Tomando la diferencia de ambos valores, la captura de CO<sub>2</sub> en el material MIL-53(AI) a 30 °C con un 20% HR fue de 5.2%. Si comparamos con la captura máxima de CO<sub>2</sub> en condiciones anhidras (Figura 4-3a), el cual fue 3.5%, podemos constatar que se mejoró la captura en un 50% aproximadamente.

Para comprobar que en la captura de CO<sub>2</sub>, el cambio de peso en la muestra MIL-53(AI) corresponde efectivamente al CO<sub>2</sub> y no a una mayor cantidad de agua capturada, se llevó a cabo experimento adicional, el cual consiste realizar los dos experimentos anteriores, pero de manera contigua. En la Figura 4-5 se observa un esquema de este proceso. Primero, una muestra de MIL-53-(AI) activada fue colocada en la termobalanza con humedad controlada y las condiciones fueron ajustadas a una temperatura de 30 °C y la humedad a 20% HR (A). Una vez que la isoterma se mantiene constante (ya no muestra ganancia en peso) (B), el flujo de CO<sub>2</sub> fue abierto (C) y el experimento continuó hasta alcanzar el equilibrio (D).

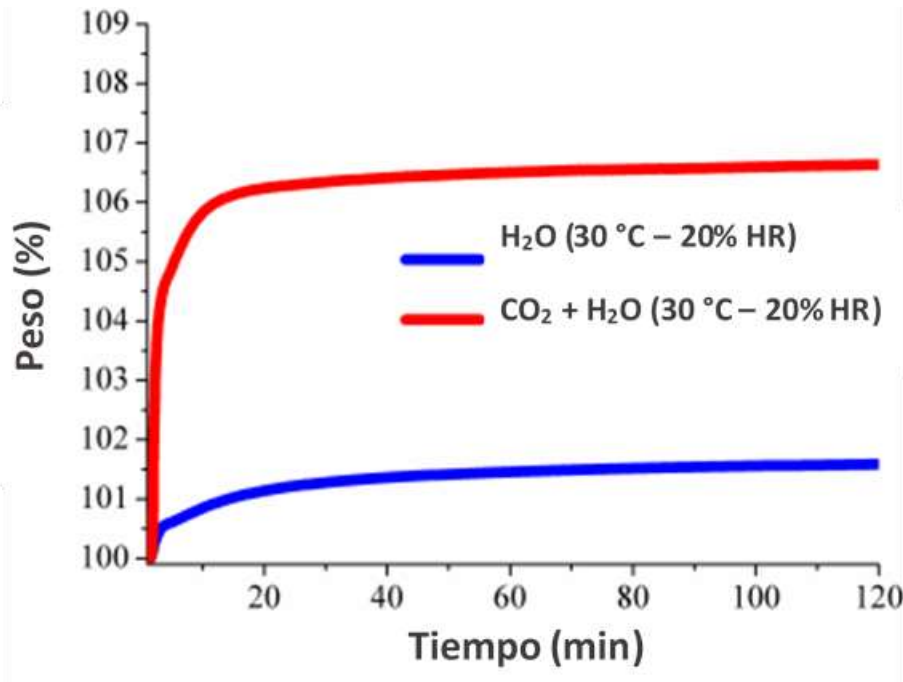


Figura 4-4. Experimentos de captura cinética en el material MIL-53(Al) a 30 °C y 20% HR.

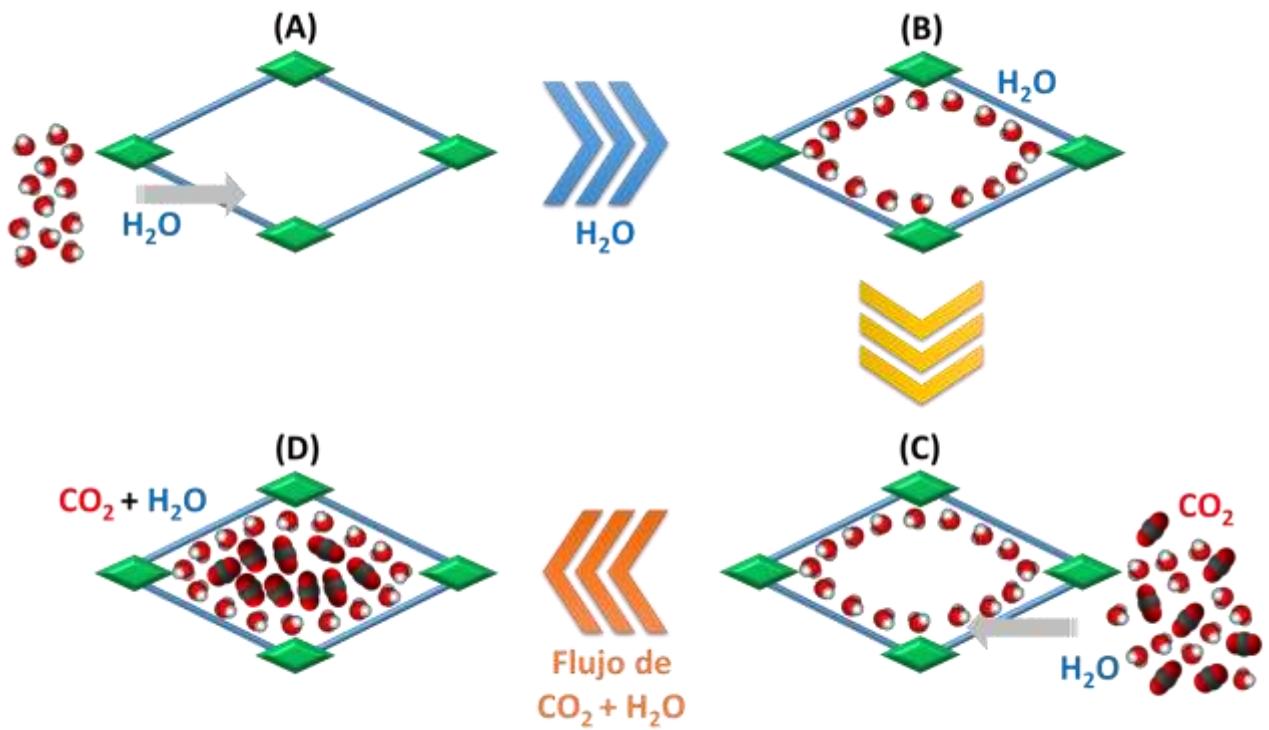


Figura 4-5. Esquema del experimento de captura continua de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> en el material MIL-53(Al) a 30 °C y 20% HR



La Figura 4-6 muestra los resultados de este experimento, en ella se observa el aumento gradual en la captura de agua (línea azul) alcanzando el equilibrio alrededor de los 20 minutos, este valor de captura se mantiene constante hasta los 95 minutos; en la isoterma se ve una línea recta indicando que la muestra ya ha alcanzado un valor máximo de captura de agua. Al minuto 95 el flujo de CO<sub>2</sub> fue abierto, en ese momento se aprecia un cambio considerable en el peso de la muestra, el cual vuelve a ser estable al minuto 110 aproximadamente. El experimento continuó hasta completar 180 minutos, desde el minuto 110 hasta el final del experimento el peso de la muestra se mantuvo constante.

El notorio aumento en el peso de la muestra al momento de abrir el flujo de CO<sub>2</sub> confirma que este gas es el responsable del cambio observado, validando el método utilizado en el primer experimento (Figura 4-4). La captura máxima de CO<sub>2</sub> se mantiene nuevamente alrededor de 5.2%.

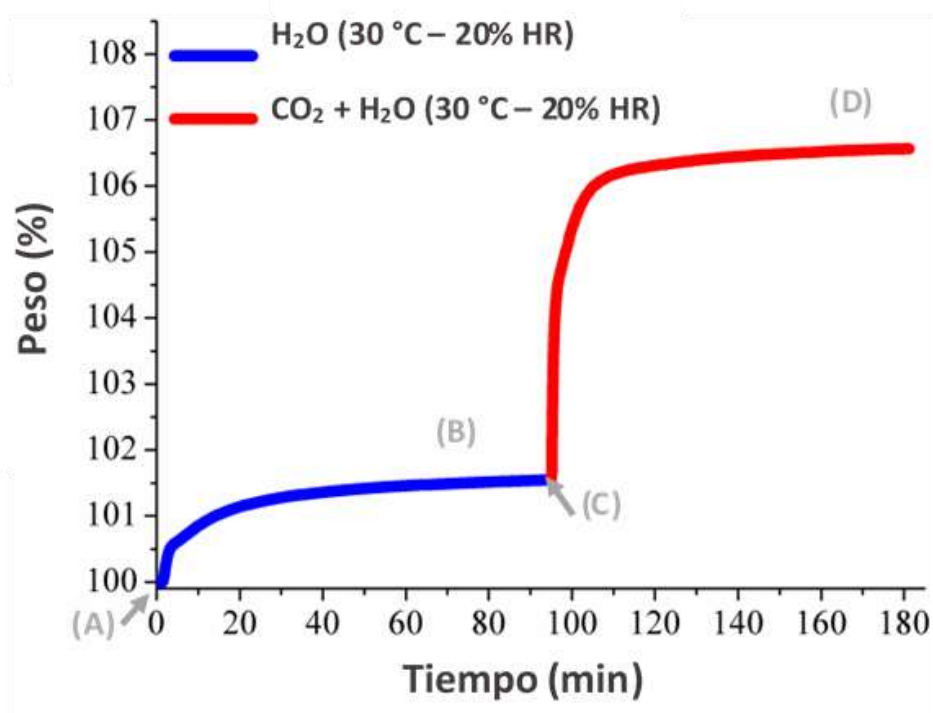


Figura 4-6. Experimento de captura cinética de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> en el material MIL-53(Al) a 30% y 20% HR. Las letras indican al paso correspondiente en el esquema de la Figura 4-5.

Posteriormente, retomamos el procedimiento del primer experimento para analizar la captura de CO<sub>2</sub> con un 40% HR a 30 °C en dos muestras activadas de MIL-53(Al). La Figura 4-7 se muestran los resultados de estos experimentos. En este caso, se observa que el aumento gradual en el peso se estabiliza alrededor del minuto 40. Si comparamos estas isotermas con las del primer experimento (Figura 4-4) vemos que al aumentar la humedad relativa de 20 a 40%, también aumenta el tiempo de estabilización del peso de la muestra.

En la Figura 4-7 observamos que, con una humedad relativa del 40%, los valores de captura máxima de  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (línea roja) y de  $\text{H}_2\text{O}$  son de 108.5% y 103.7%, respectivamente. Tomando la diferencia de los valores anteriores obtenemos que la captura de  $\text{CO}_2$  fue de 4.8% aproximadamente. Comparando los valores obtenidos entre 20% y 40% HR, observamos que la captura fue menor con un 40% HR. Sin embargo, la captura de  $\text{CO}_2$  sigue siendo mayor que en condiciones anhidras; con un 40% HR el aumento en la captura fue alrededor de 37%.

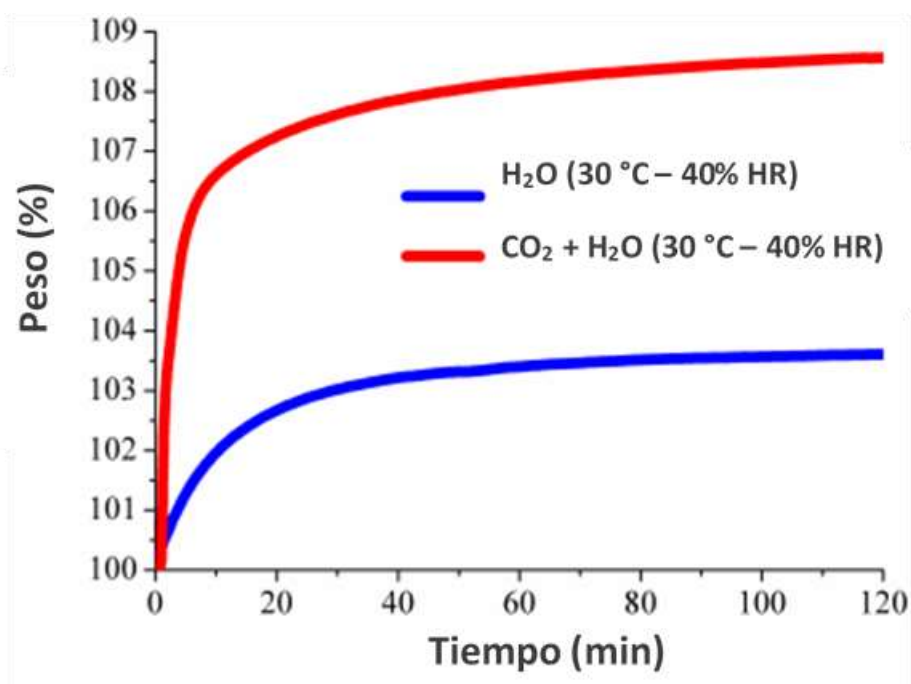


Figura 4-7. Experimentos de captura cinética en el material MIL-53(Al) a 30 °C y 40% HR.

Para explorar el efecto de la temperatura en la captura de  $\text{CO}_2$  en condiciones de humedad, se realizaron experimentos de captura cinética en dos muestras activadas de MIL-53(Al) con una atmósfera de 20% HR a 50 °C. Se escogió este valor de HR ya que bajo estas condiciones de humedad el tiempo de estabilización fue menor y se observó una mejor captura.

La Figura 4-8 muestra los resultados de los experimentos de captura cinética a 50 °C y 20% HR. En ella observamos el aumento gradual en peso de las muestras de MIL-53(Al) a 50 °C y 20% HR. En este caso, el peso se estabilizó nuevamente alrededor de los 20 minutos. La diferencia de estas dos isotermas arroja un valor de captura máxima de  $\text{CO}_2$  de 3.1%. Al comparar el valor anterior con la captura en condiciones anhidras a la misma temperatura (2.1%), vemos que la presencia de agua mejora la captura de  $\text{CO}_2$  un 50% aproximadamente.

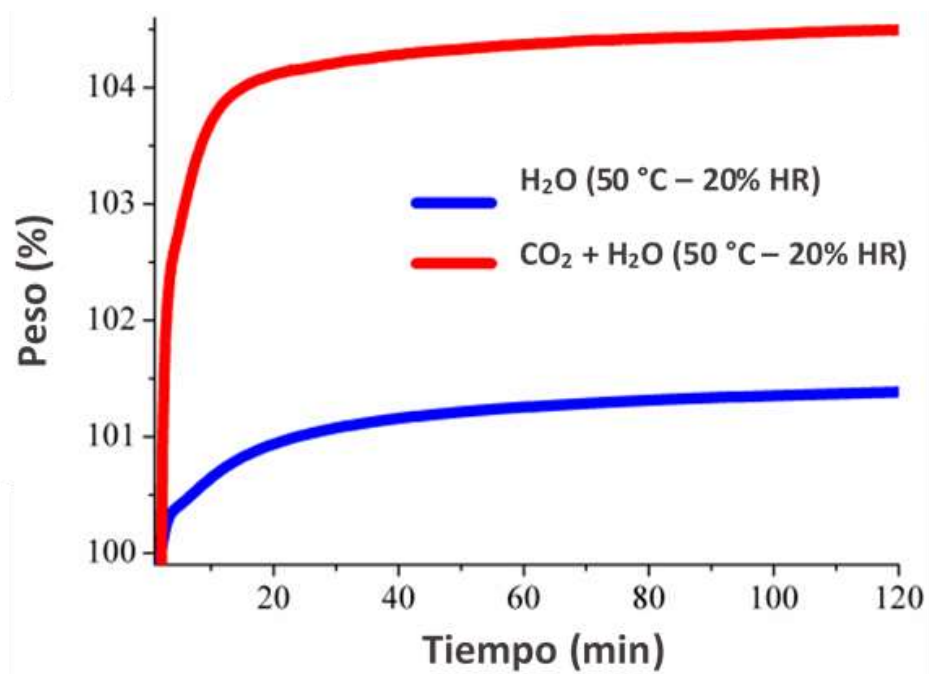


Figura 4-8. Experimentos de captura cinética en el material MIL-53(Al) a 50 °C y 20% HR.

Para asegurar que cada una de las muestras utilizadas en los experimentos anteriormente descritos no sufriera una degradación de su estructura después de la captura, se realizaron análisis de rayos-X (Figura 4-9) y mediciones del área superficial BET (Tabla 4-1). Los resultados de ambos experimentos demuestran que la estructura cristalina de las muestras utilizadas se conserva.

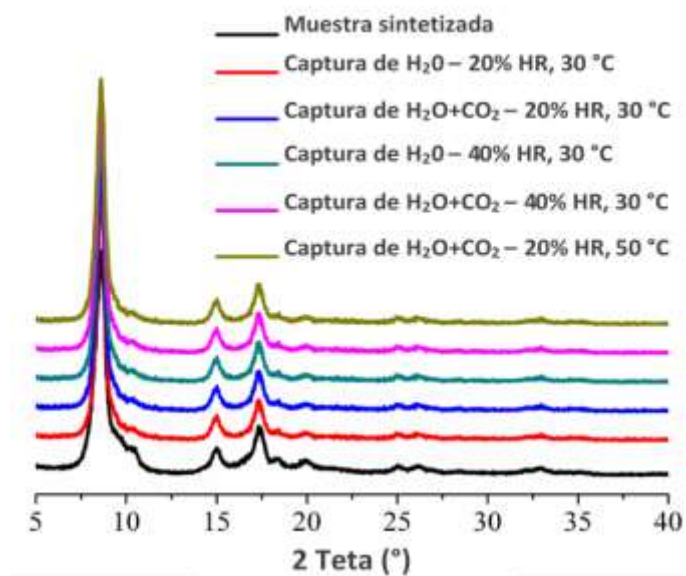


Figura 4-9. Patrones de difracción de rayos-X de cada muestra de MIL-53(Al) después de los experimentos cinéticos de captura a diferentes valores de HR y temperatura.

**Tabla 4-1.** Área superficial BET para cada muestra de MIL-52(Al) después de los experimentos cinéticos de captura a diferentes valores de HR y temperatura.

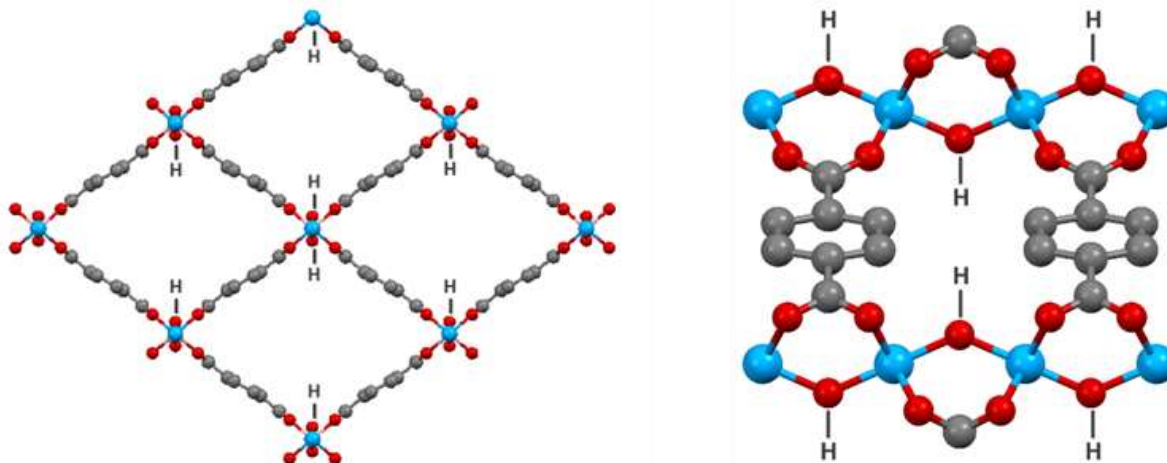
Muestra	Área superficial BET ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
Muestra sintetizada	1096
Captura de $\text{H}_2\text{O}$ – 20% HR, 30 °C	1088
Captura de $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ – 20% HR, 30 °C	1090
Captura de $\text{H}_2\text{O}$ - 40% HR, 30 °C	1097
Captura de $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ – 40% HR, 30 °C	1092
Captura de $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ – 20% HR, 50 °C	1094

Los resultados obtenidos muestran que la presencia de agua mejora la captura de  $\text{CO}_2$ . Esta mejora en la captura puede ser explicada por un efecto de confinamiento inducido por las moléculas de agua adsorbida. Retomando la teoría propuesta por Llewellyn y colaboradores [62], las moléculas de agua se agrupan dentro del poro formando una especie de micro-bolsa que atrapa las moléculas de  $\text{CO}_2$  adsorbidas. La presencia de las moléculas de agua formando un nuevo microporo se traduce en un efecto de empaquetamiento de las moléculas de  $\text{CO}_2$ . Ese fenómeno sugiere que las interacciones entre el  $\text{CO}_2$  y el agua (ausentes en las condiciones anhidras) ayudan a retener una mayor cantidad de  $\text{CO}_2$ , en comparación con las condiciones en ausencia de humedad. Resulta complejo señalar con precisión la naturaleza de estas interacciones, es probable que se presente la formación de puentes de hidrógeno o bien que exista un efecto de dipolo inducido.

Además Walton y colaboradores [68] proponen que la presencia de grupos funcionales (como los grupos hidroxilo OH) pueden direccionar moléculas de agua, lo que permitiría un mejor empaquetamiento. Como se había mencionado anteriormente, los *clusters* octaédricos de  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$  están interconectados por grupos OH, con un átomo de O coordinado con dos átomos de Al. En la Figura 4-10 podemos observar la estructura de MIL-53(Al) y la presencia de estos grupos OH apuntando al interior de los poros. Estos grupos funcionales pueden favorecer la formación de las micro-bolsas de moléculas de agua.

El trabajo de Llewellyn propone que este fenómeno de empaquetamiento funciona en materiales mesoporosos y que la presencia de agua en microporos no mejora o impide la captura de  $\text{CO}_2$  [62]. Sin embargo, los materiales microporosos de ese trabajo no cuentan con grupos

funcionales accesibles como MIL-53(Al), de manera que el presente trabajo propone que la formación de estas micro-bolsas en materiales microporosos es posible, ante la presencia de grupos funcionales que favorezcan este fenómeno.



**Figura 4-10.** Izquierda: vista de la estructura de MIL-53(Al) a lo largo del eje del poro. Derecha: cadenas de MIL-53(Al). Al: azul, C: gris, O: rojo.

Finalmente, se llevaron a cabo estudios de adsorción de  $\text{CO}_2$  en modo estático en el material MIL-53(Al) (Figura 4-11). La captura de  $\text{CO}_2$  en condiciones anhidras fue de 9.6% en peso, un valor considerablemente mayor al obtenido en los experimentos dinámicos (3.5%), aunque este valor es muy cercano al reportado en la literatura (10.6%, a 25 °C y 1 bar [69]). Sin embargo, el objetivo de este trabajo es demostrar en un escenario más realista el desempeño de este material bajo un flujo constante de  $\text{CO}_2$  y la presencia de vapor de agua.

Adicionalmente, se realizó un experimento estático de captura de agua a 30 °C, el cual muestra una buena correlación con los experimentos dinámicos realizados anteriormente: a 20% HR  $P/P_0$ , la captura de agua fue de 1.5% en peso. La Figura 4-12 muestra los resultados de este experimento.

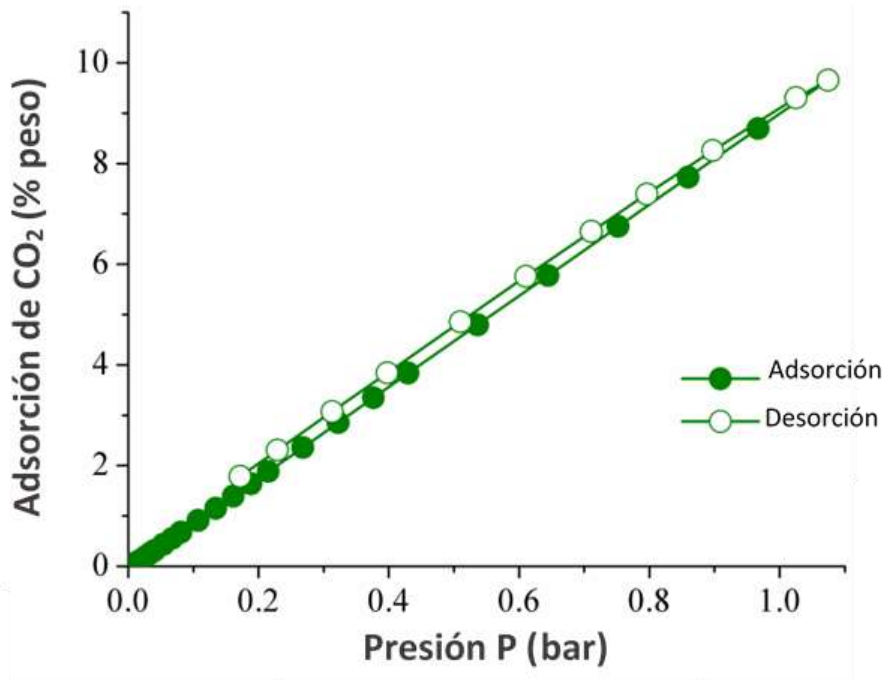


Figura 4-11. Isotherma estática de captura de CO<sub>2</sub> en el material MIL-53(Al) a 30 °C.

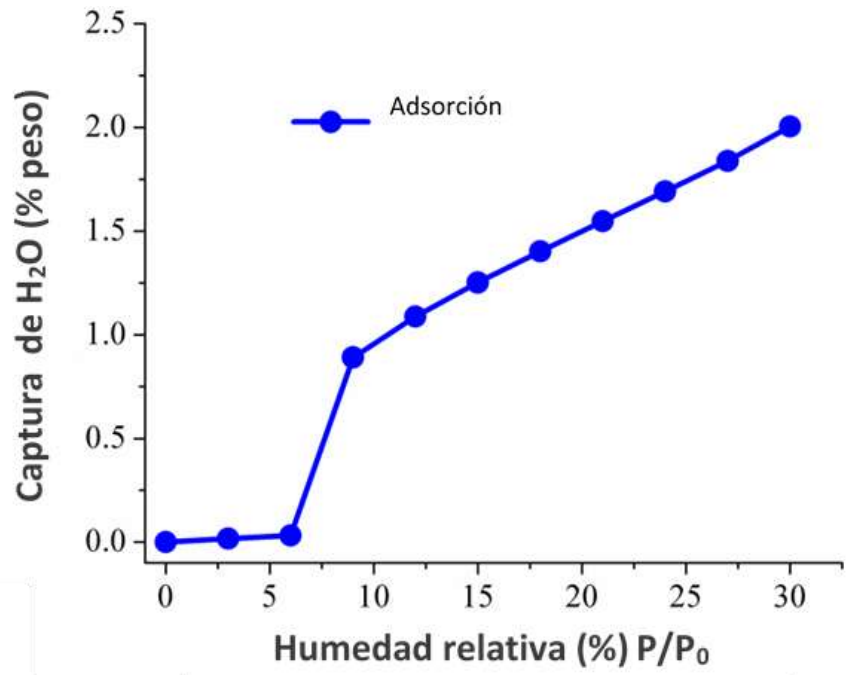


Figura 4-12. Isotherma estática de captura de H<sub>2</sub>O en el material MIL-53(Al) a 30 °C.

## 5. CONCLUSIONES

---

El polímero de coordinación poroso MIL-53(Al) muestra una captura total de CO<sub>2</sub> de 3.5% en peso a una temperatura de 30 °C (en experimentos dinámicos), este valor se estabiliza a los 10 minutos de haber iniciado la captura.

La presencia de agua no impide la captura de CO<sub>2</sub> en el material MIL-53(Al). Se realizaron experimentos de captura en condiciones de humedad relativa (20 y 40%) y a diferentes temperaturas (30 y 50 °C), con un valor máximo de captura de 5.2% en peso a 30 °C y 20% HR. Este valor representa un aumento del 50% en la captura de CO<sub>2</sub> al compararlo con las condiciones anhidras.

A partir de los resultados de esta investigación, se propone que la mejora en la captura de CO<sub>2</sub> en condiciones de humedad relativa se debe a un efecto de empaquetamiento de CO<sub>2</sub> en los poros del material MIL-53(Al). Este fenómeno se logra cuando las moléculas de agua interactúan con las paredes del material, formando así un “nuevo poro” que permite retener una mayor cantidad de CO<sub>2</sub>. Además, la presencia de grupos funcionales hidroxilo (OH-) en la estructura del material MIL-53, promueve esta alineación de las moléculas de H<sub>2</sub>O.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo muestran que el material MIL-53(Al) puede ser utilizado para la captura de CO<sub>2</sub> en condiciones de post-combustión y en un escenario más realista, ya que este material es estable a temperaturas relativamente altas (50 °C), su tiempo de estabilización es corto y la presencia de agua no afecta su estructura ni su habilidad de captura. Asimismo, su síntesis puede ser realizada en agua y mediante un proceso de flujo continuo, lo que permite obtener cantidades considerables de material en poco tiempo.

## REFERENCIAS

---

- [1] “Convención marco de las Naciones Unidas sobre el cambio climático,” 1992.
- [2] N. Oreskes, “Beyond the ivory tower. The scientific consensus on climate change.,” *Science*, vol. 306, no. 5702, p. 1686, 2004.
- [3] R. K. Pachauri, L. Meyer, and C. W. Team, Eds., *IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Geneva, Switzerland: IPCC, 2014.
- [4] T. F. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex, and P. M. Midgley, Eds., *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*. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press, 2013.
- [5] J. Martínez and A. Fernández Bremauntz, *Cambio climático: una visión desde México*, 1° ed. México, D.F.: Instituto Nacional de Ecología, SEMARNAT, 2004.
- [6] *CO2 Emissions from fuel combustion. Highlights*. Paris, France: International Energy Agency, 2014.
- [7] “Banco Mundial.” [Online]. Available: <http://datos.bancomundial.org/indicador/EN.ATM.CO2E.KT/countries?display=default>. [Accessed: 05-May-2015].
- [8] *Inventario Nacional de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero*. México, D.F.: Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, SEMARNAT, 2013.
- [9] OCDE, *Evaluaciones de la OCDE sobre el desempeño ambiental: México 2013*. OECD Publishing, 2013.
- [10] B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, and L. Meyer, Eds., *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press, 2005.
- [11] M. E. Davis, “Ordered porous materials for emerging applications,” *Nature*, vol. 417, no. 6891, pp. 813–821, 2002.
- [12] G. Férey, “The Long Story and the Brilliant Future of Crystallized Porous Solids,” in *Molecular Networks*, M. W. Hosseini, Ed. Springer, 2009, pp. 87–134.
- [13] G. Férey, “Microporous Solids: From Organically Templated Inorganic Skeletons to Hybrid Frameworks...Ecumenism in Chemistry,” *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 10, pp. 3084–3098, 2001.
- [14] S. Shimomura, S. Bureekaew, and S. Kitagawa, “Porous Coordination Polymers Towards Gas Technology,” in *Molecular Networks*, M. W. Hosseini, Ed. Springer, 2009, pp. 51–86.
- [15] G. Férey, “Hybrid porous solids: past, present, future,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, no. 1, pp. 191–214, 2008.



- [16] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. P. Suh, and J. Reedijk, “Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines,” *CrystEngComm*, vol. 14, no. 9, pp. 3001–3004, 2012.
- [17] C. Janiak, “Engineering coordination polymers towards applications,” *Dalt. Trans.*, no. 14, pp. 2781–2804, 2003.
- [18] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, and J. Kim, “Reticular synthesis and the design of new materials.,” *Nature*, vol. 423, no. 6941, pp. 705–714, 2003.
- [19] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. Paik Suh, and J. Reedijk, “Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 85, no. 8, pp. 1715–1724, 2013.
- [20] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, and G. Férey, “A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 10, no. 6, pp. 1373–1382, 2004.
- [21] I. A. Ibarra, S. Yang, X. Lin, A. J. Blake, P. J. Rizkallah, H. Nowell, D. R. Allan, N. R. Champness, P. Hubberstey, and M. Schröder, “Highly porous and robust scandium-based metal-organic frameworks for hydrogen storage.,” *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 29, pp. 8304–8306, 2011.
- [22] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, and I. D. Williams, “A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu<sub>3</sub>(TMA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>,” *Science (80-. )*, vol. 283, no. 5405, pp. 1148–1150, 1999.
- [23] S. R. Batten, S. M. Neville, and D. R. Turner, *Coordination Polymers. Design Analysis and Application*. Cambridge: RSC Publishing, 2009.
- [24] C. 11:5339 Y. Shibata, “No Title,” *J. Coll. Sci., Imp. Univ. Tokyo*, pp. 1–17, 1916.
- [25] M. Fujita, “From Hofmann Complexes to Organic Coordination Networks,” in *Metal-Organic Frameworks: design and application*, L. R. MacGillivray, Ed. Wiley, 2010, pp. 1–35.
- [26] B. Hoskins and R. Robson, “Infinite Polymeric Frameworks Consisting of Three Dimensionally Linked Rod-like Segments,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 111, no. 15, pp. 5962–5964, 1989.
- [27] B. F. Hoskins and R. Robson, “Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-rela,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 112, no. 4, pp. 1546–1554, Feb. 1990.
- [28] O. M. Yaghi and H. Li, “Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, no. 41, pp. 10401–10402, 1995.
- [29] S. Subramanian and M. J. Zaworotko, “Porous Solids by Design:[Zn(4,4’-bpy)<sub>2</sub>(SiF<sub>6</sub>)]<sub>n</sub>-xDMF, a Single Framework Octahedral Coordination Polymer with Large Square Channels,” *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 34, no. 19, pp. 2127–2129, 1995.
- [30] S. Kitagawa and S. Noro, “Coordination Polymers: Infinite Systems,” in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier, 2003, pp. 231–261.
- [31] A. Y. Robin and K. M. Fromm, “Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 250, no. 15–16, pp. 2127–

- 2157, 2006.
- [32] S. Kitagawa, R. Kitaura, and S. Noro, "Functional porous coordination polymers.," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 43, no. 18, pp. 2334–2375, 2004.
- [33] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, "Modular chemistry: Secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks," *Acc. Chem. Res.*, vol. 34, no. 4, pp. 319–330, 2001.
- [34] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, "The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks," *Science (80-. )*, vol. 341, no. August, pp. 974–986, 2013.
- [35] H. C. Zhou, J. R. Long, and O. M. Yaghi, "Introduction to metal-organic frameworks," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 673–674, 2012.
- [36] R. J. Kuppler, D. J. Timmons, Q.-R. Fang, J.-R. Li, T. A. Makal, M. D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang, and H.-C. Zhou, "Potential applications of metal-organic frameworks," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 253, no. 23–24, pp. 3042–3066, 2009.
- [37] S. Kitagawa and M. Kondo, "Functional Micropore Chemistry of Crystalline Metal Complex-Assembled Compounds," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 71, no. 8, pp. 1739–1753, 1998.
- [38] C. Janiak and J. K. Vieth, "MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs)," *New J. Chem.*, vol. 34, no. 11, pp. 2366–2388, 2010.
- [39] H. Deng, S. Grunder, K. E. Cordova, C. Valente, H. Furukawa, M. Hmadeh, F. Gándara, A. C. Whalley, Z. Liu, S. Asahina, H. Kazumori, M. O’Keeffe, O. Terasaki, J. F. Stoddart, and O. M. Yaghi, "Large-Pore Apertures in a Series of Metal-Organic Frameworks," *Science (80-. )*, vol. 336, no. 6084, pp. 1018–1023, 2012.
- [40] O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. Ö. Yazaydın, and J. T. Hupp, "Metal–Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Sky the Limit?," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 36, pp. 15016–15021, 2012.
- [41] H. Furukawa, Y. B. Go, N. Ko, Y. K. Park, F. J. Uribe-Romo, J. Kim, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, "Isorecticular Expansion of Metal–Organic Frameworks with Triangular and Square Building Units and the Lowest Calculated Density for Porous Crystals," *Inorg. Chem.*, vol. 50, no. 18, pp. 9147–9152, 2011.
- [42] C. Dey, T. Kundu, B. P. Biswal, A. Mallick, and R. Banerjee, "Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, vol. 70, no. 1, pp. 3–10, 2014.
- [43] N. Stock and S. Biswas, "Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 933–969, 2012.
- [44] S. Qiu and G. Zhu, "Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal–organic frameworks with multifunctional properties," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 253, no. 23–24, pp. 2891–2911, 2009.
- [45] Y. R. Lee, J. Kim, and W.-S. Ahn, "Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 30, no. 9, pp. 1667–1680, 2013.

- [46] J. E. Mondloch, O. Karagiari, O. K. Farha, and J. T. Hupp, "Activation of metal-organic framework materials," *CrystEngComm*, vol. 15, no. 45, pp. 9258-9264, 2013.
- [47] S. M. Cohen, "Postsynthetic Methods for the Functionalization of Metal-Organic Frameworks," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 970-1000, 2012.
- [48] W. D. Callister, *Materials science and engineering: An introduction*, 7<sup>o</sup> ed., vol. 94. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1987.
- [49] D. R. Askeland, *Ciencia e ingeniería de los materiales*, 3<sup>o</sup> ed. Mexico: International Thomson Editores, 1998.
- [50] D. A. Skoog, F. J. Holler, and T. A. Nieman, *Principios de análisis instrumental*, 5<sup>o</sup> ed. Madrid: McGraw-Hill, 2001.
- [51] P. J. Haines, *Thermal Methods of Analysis. Principles, applications and problems*. London: Prentice-Hall, 1994.
- [52] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, and T. Siemieniewska, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603-619, 1985.
- [53] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, and M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface, Area, Pore Size and Density*. New York: Springer Science, 2004.
- [54] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, and J. T. Hupp, "Metal-organic framework materials as catalysts," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 5, pp. 1450-1459, 2009.
- [55] J. Gascon, A. Corma, F. Kapteijn, and F. X. Llabrés i Xamena, "Metal Organic Framework Catalysis: Quo vadis?," *ACS Catal.*, vol. 4, no. 2, pp. 361-378, 2014.
- [56] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris, and C. Serre, "Metal-Organic Frameworks in Biomedicine," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 1232-1268, 2012.
- [57] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, and G. Férey, "Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 45, no. 36, pp. 5974-5978, 2006.
- [58] K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae, and J. R. Long, "Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 724-781, 2012.
- [59] K. Tan, N. Nijem, Y. Gao, S. Zuluaga, J. Li, T. Thonhauser, and Y. J. Chabal, "Water interactions in metal organic frameworks," *CrystEngComm*, vol. 17, no. 2, pp. 247-260, 2015.
- [60] J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem, and R. R. Willis, "Virtual High Throughput Screening Confirmed Experimentally: Porous Coordination Polymer Hydration," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 43, pp. 15834-15842, 2009.
- [61] P. Li, J. Chen, J. Zhang, and X. Wang, "Water Stability and Competition Effects Toward CO<sub>2</sub> Adsorption on Metal Organic Frameworks," *Sep. Purif. Rev.*, vol. 44, no. 1, pp. 19-27, 2015.
- [62] E. Soubeyrand-Lenoir, C. Vagner, J. W. Yoon, P. Bazin, F. Ragon, Y. K. Hwang, C. Serre, J.-S. Chang, and P. L. Llewellyn, "How Water Fosters a Remarkable 5-Fold Increase in Low-

- Pressure CO<sub>2</sub> Uptake within Mesoporous MIL-100(Fe)," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 24, pp. 10174–10181, 2012.
- [63] A. Vimont, A. Travert, P. Bazin, J.-C. Lavalley, M. Daturi, C. Serre, G. Férey, S. Bourrelly, and P. L. Llewellyn, "Evidence of CO<sub>2</sub> molecule acting as an electron acceptor on a nanoporous metal-organic-framework MIL-53 or Cr(3+)(OH)(O(2)C-C(6)H(4)-CO(2)).," *Chem. Commun.*, vol. 53, no. 31, pp. 3291–3293, 2007.
- [64] X. Qian, B. Yadian, R. Wu, Y. Long, K. Zhou, B. Zhu, and Y. Huang, "Structure stability of metal-organic framework MIL-53 (Al) in aqueous solutions," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 36, pp. 16710–16715, 2013.
- [65] P. A. Bayliss, I. A. Ibarra, E. Pérez, S. Yang, C. C. Tang, M. Poliakoff, and M. Schröder, "Synthesis of metal-organic frameworks by continuous flow," *Green Chem.*, vol. 53, pp. 3796–3802, 2014.
- [66] D. M. D'Alessandro, B. Smit, and J. R. Long, "Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 49, no. 35, pp. 6058–6082, 2010.
- [67] I. P. O'koye, M. Benham, and K. M. Thomas, "Adsorption of Gases and Vapors on Carbon Molecular Sieves," *Langmuir*, vol. 13, no. 15, pp. 4054–4059, 1997.
- [68] G. E. Cmarik, M. Kim, S. M. Cohen, and K. S. Walton, "Tuning the Adsorption Properties of UiO-66 via Ligand Functionalization," *Langmuir*, vol. 28, no. 44, pp. 15606–15613, 2012.
- [69] B. Arstad, H. Fjellvåg, K. O. Kongshaug, O. Swang, and R. Blom, "Amine functionalised metal organic frameworks (MOFs) as adsorbents for carbon dioxide," *Adsorption*, vol. 14, no. 6, pp. 755–762, 2008.

# ANEXO 1

---

## CO<sub>2</sub> capture in the presence of water vapour in MIL-53(Al)

**Mayra Sánchez-Serratos**, Peter A. Bayliss, Ricardo A. Peralta, Eduardo González-Zamora, Enrique Lima, and Ilich A. Ibarra

*New J. Chem.*, 2016, **40**, 68-72  
DOI: 10.1039/C5NJ02312B



## CO<sub>2</sub> capture in the presence of water vapour in MIL-53(Al)<sup>†‡</sup>

Cite this: *New J. Chem.*, 2016, 40, 68

Received (in Montpellier, France)  
28th August 2015,  
Accepted 2nd November 2015

Mayra Sánchez-Serratos,<sup>a</sup> Peter A. Bayliss,<sup>b</sup> Ricardo A. Peralta,<sup>a</sup>  
Eduardo González-Zamora,<sup>\*c</sup> Enrique Lima<sup>a</sup> and Ilich A. Ibarra<sup>\*a</sup>

DOI: 10.1039/c5nj02312b

www.rsc.org/njc

**MIL-53(Al) shows a CO<sub>2</sub> capture of 3.5 wt% by kinetic uptake experiments, under anhydrous conditions at 30 °C. When this material is exposed to water vapour (20% RH and 30 °C), there is a considerable 1.5-fold increase in the CO<sub>2</sub> capture up to 5.2 wt%.**

Global warming and the resulting climate change is one of the biggest threats that our society has to solve. The cumulative carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) emissions in the atmosphere are continuously rising due to anthropogenic activities and these, inadvertently, generate the undesirable greenhouse gas effect.<sup>1</sup> The accelerating global energy demands and consumption of carbon-based fuels are the main causes of the increasing CO<sub>2</sub> levels.<sup>2</sup> To address these problems many countries have been motivated to invest in capturing and permanently sequestering CO<sub>2</sub>, requiring the development of new methods for efficient CO<sub>2</sub> capture.<sup>3</sup>

The absorption of CO<sub>2</sub> by aqueous solutions of amines, which take advantage of the Lewis acidity of CO<sub>2</sub>, have been widely studied. However they also have many major limitations as an absorbent for industrial CO<sub>2</sub> capture due to thermal instability, and corrosion on vessels and pipelines.<sup>4</sup> Therefore, the use of porous solids as an alternative medium for the adsorption of CO<sub>2</sub> is a timely research area. The search for materials with a high adsorption capacity, structural stability, high tolerance to humidity, fast sorption kinetics and mild regeneration properties, remains a major challenge for practical applications.

Porous coordination polymers (PCPs) or metal-organic frameworks (MOFs) are amongst the most promising candidates for gas separation; due to the ability to selectively adsorb small molecules. This selectivity can be tuned as a function of the topology and chemical composition of the micropores.<sup>5,6</sup> Although PCPs can exhibit high CO<sub>2</sub> capacity and selectivity in the absence of water, many gas separation processes involve the exposure to water vapour. Water molecules can compete with gas molecules for the active sites (within PCPs) or disrupt the bonding between the organic ligand and metal, resulting in the collapse of the structure.<sup>7</sup> Therefore capturing CO<sub>2</sub> from real flue gas (high humidity and high temperature) is indeed a great challenge. Recently, a considerable number of PCPs have been reported with relatively good stability to water, for example: UiO-66,<sup>8</sup> NOTT-401,<sup>9</sup> MIL-100,<sup>10</sup> MIL-101,<sup>11</sup> MIL-53<sup>12</sup> and InOF-1.<sup>13</sup> A water stable MOF (Cu(bc ppm)H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>bc ppm = bis(4-(4-carboxyphenyl)-1H-pyrazolyl)methane) that also showed exceptionally selective separations for CO<sub>2</sub> over N<sub>2</sub> was reported by Doonan *et al.*<sup>14</sup>

In addition to causing structural instability, direct contact between water and PCPs can seriously reduce their gas storage capacity; with exposure to water often unfavourable to gas separations.<sup>15</sup> The effect of water on CO<sub>2</sub> capture in PCPs has only recently been investigated.<sup>16–19</sup> Llewellyn and co-workers<sup>20</sup> investigated the CO<sub>2</sub> adsorption in some PCPs under different relative humidities. Yaghi *et al.*<sup>21</sup> showed that the presence of hydroxyl functional groups increase the affinity of the framework for water.

MIL-53 frameworks, first reported by Serre *et al.*,<sup>22</sup> are a very interesting and well-studied series of PCPs. In the present work we have chosen an Al(III) based, water-stable<sup>12</sup> material entitled MIL-53(Al), to study the CO<sub>2</sub> capture in the presence of water vapour. This material is built up of infinite *trans* chains of corner-sharing (*via* OH groups) AlO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> octahedra interconnected by BDC<sup>2-</sup> ligands (H<sub>2</sub>BDC = 1,4-benzenedicarboxylic acid).

We recently reported the synthesis of MIL-53(Al) *via* a continuous flow process, using solely water as the reaction medium and requiring a residence time of only 5–6 min.<sup>23</sup>

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

<sup>b</sup> School of Chemistry, University of Nottingham, University Park, NG7 2RD, UK

<sup>c</sup> Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Iztapalapa, C. P. 09340, México D. F., Mexico

<sup>†</sup> Dedicated to Professor Pedro Bosch on the occasion of his retirement after 38 years of outstanding career.

<sup>‡</sup> Electronic supplementary information (ESI) available: TGA data, PXRD data and kinetic uptake experiments. See DOI: 10.1039/c5nj02312b



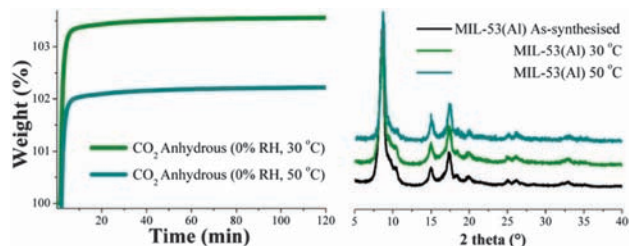


Fig. 1 (left) Kinetic uptake experiments performed at different temperatures (30 and 50 °C) with a CO<sub>2</sub> flow of 60 mL min<sup>-1</sup>; (right) PXRD patterns of MIL-53(Al) samples before and after the kinetic CO<sub>2</sub> isotherms.

Through this approach we obtained large amounts of MIL-53(Al) which was calcined (extraction of terephthalic acid from within the pores) by heating in the oven at 330 °C for 3 days. Thermogravimetric analysis (calcined MIL-53(Al)) (see Fig. S1, ESI†) and bulk powder X-ray diffraction patterns (see Fig. S2, ESI†) of the calcined MIL-53(Al) confirmed that the material retains its structural integrity upon terephthalic acid removal. N<sub>2</sub> adsorption isotherms for activated MIL-53(Al) at 77 K were used to calculate the BET surface area (0.01 < P/P<sub>0</sub> < 0.04) of 1096 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

Dynamic and isothermal CO<sub>2</sub> experiments were carried out on MIL-53(Al) (see Experimental). Fig. 1 (left) shows the kinetic uptake experiments at 30 °C and 50 °C. These two capture temperatures were chosen because they are of great interest in post-combustion CO<sub>2</sub> capture processes.<sup>3b</sup> The weight gain, which represents the amount of CO<sub>2</sub> captured, was higher at 30 °C than at 50 °C. At 30 °C the maximum uptake of 3.5 wt% was reached after 10 min and remained constant until the end of the experiment (120 min). At 50 °C the uptake was measured to be 2.1 wt% which was also reached after around 10 min (Fig. 1, left). As the temperature is increased (from 30 to 50 °C), the weight of CO<sub>2</sub> adsorbed decreased.

In order to confirm the decrease in CO<sub>2</sub> capture with temperature was not due to sample degradation, PXRD measurements were carried out on both samples after CO<sub>2</sub> capture experiments. Fig. 1 (right) shows that the crystallinity of the samples was retained after each CO<sub>2</sub> capture experiment.

For comparison, dynamic and isothermal CO<sub>2</sub> experiments were run on an inorganic mesoporous molecular sieve entitled MCM-41. MCM-41 is a very well-known porous material that has been used in a range of fields including; ion exchange, catalysis, sensing, drug delivery and gas adsorption.<sup>24</sup> The chemical environment and pore dimensions of MCM-41 (a mesoporous inorganic material), are very different to those of MIL-53(Al) (a microporous inorganic-organic material). Therefore, a comparison of the CO<sub>2</sub> uptake properties of both materials can provide a better understanding of the main characteristics required for an ideal CO<sub>2</sub> capturing material.

A sample of MCM-41<sup>25</sup> was placed in a thermobalance (see Experimental) and at 30 °C exhibited a maximum CO<sub>2</sub> uptake of 1.0 wt% (see Fig. S3, ESI†). This uptake was reached after 40 min and remained constant until 120 min (end of the experiment). At 50 °C the CO<sub>2</sub> uptake was 0.6 wt% and was also reached after around 40 min (see Fig. S3, ESI†). PXRD experiments

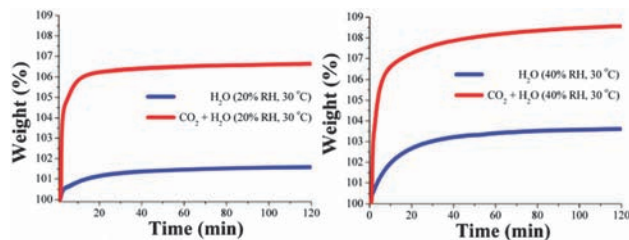


Fig. 2 (left) Kinetic uptake experiments carried out at 30 °C using MIL-53(Al) and 20% RH with CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (red line) and only H<sub>2</sub>O (blue line); (right) kinetic uptake experiments carried out at 30 °C and 40% RH with CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (red line) and only H<sub>2</sub>O (blue line).

demonstrated the retention of the sample crystallinity after each CO<sub>2</sub> capture experiments (see Fig. S4, ESI†).

Motivated by the very interesting results previously reported by Llewellyn *et al.*,<sup>20</sup> (5-fold increase in CO<sub>2</sub> uptake for MIL-100(Fe) in the presence of water); kinetic isotherm experiments were carried out at different temperatures and relative humidities. A sample of MIL-53(Al) was placed into a humidity-controlled thermobalance and after activation of the material, the equipment was allowed to stabilise at 20% RH and 30 °C. A constant CO<sub>2</sub> flow (60 mL min<sup>-1</sup>) was started and the change in weight of the sample was measured for 120 minutes. To measure the water uptake in the absence of CO<sub>2</sub>, this experimental procedure was repeated on a different sample of MIL-53(Al), without the constant CO<sub>2</sub> flow. Fig. 2 (left) shows the kinetic uptake experiments at 30 °C for CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (20% RH) and only H<sub>2</sub>O (20% RH). In both isotherms, the material shows an increase in weight with time, due the contributions of CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O or only H<sub>2</sub>O, respectively.

In order to find the maximum CO<sub>2</sub> capture at 20% RH and 30 °C, we need to remove the contribution of water from the total weight increase. The CO<sub>2</sub> capture at 20% RH is simply the difference between the two isotherms (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O). In Fig. 2 (left) the gradual weight increase (for CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O) starts at 0 min and stabilises at ~20 min interestingly, under anhydrous conditions the CO<sub>2</sub> uptake reached stability faster, at approximately 10 min (see Fig. 1, left). This equilibrium discrepancy is due to the nature of the water vapour adsorption process that in general takes considerably more time to reach equilibrium than the gas adsorption process in microporous materials.<sup>26</sup> From 10 min to 120 min (end of the experiment), the maximum amounts of CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O and only H<sub>2</sub>O captured were 106.7 wt% and 101.5 wt%, respectively and by taking the difference of these two values the CO<sub>2</sub> capture in the material was ~5.2 wt%. Therefore, there was a 1.5 fold increase in the CO<sub>2</sub> capture from 3.5 wt% under anhydrous conditions to 5.2 wt% with 20% RH. This enhancement in CO<sub>2</sub> uptake in the presence of water can be explained by CO<sub>2</sub> confinements effects induced by bulky molecules (H<sub>2</sub>O).<sup>27</sup> Indeed, Walton and co-workers<sup>28</sup> proposed that functional groups (such as OH) act as directing agents for water in the pores, which allows for more efficient packing.

In order to obtain additional evidence that the increase in uptake is an increase in the CO<sub>2</sub> capture and not an increase in the amount of water adsorbed, we carried out an additional

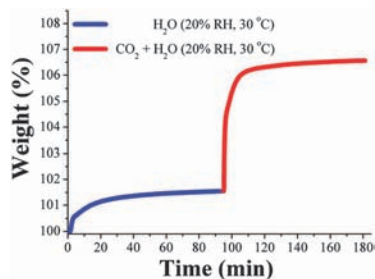


Fig. 3 Kinetic uptake experiment carried out at 30 °C and 20% RH with H<sub>2</sub>O (blue line) and CO<sub>2</sub> (red line).

kinetic isotherm experiment. Thus, an activated MIL-53(Al) sample (*vide supra*) was placed into a humidity-controlled thermobalance (at 30 °C) and the equipment was stabilised at 20% RH. After the equilibrium was reached, we open a constant CO<sub>2</sub> flow (60 mL min<sup>-1</sup>), Fig. 3. In Fig. 3 the gradual weight increase (only H<sub>2</sub>O) starts at 0 min and stabilises at around 20 min. From 20 min to 95 min the H<sub>2</sub>O uptake was constant (plateau) and at 95 min the CO<sub>2</sub> flow was opened and a sharp weight gain, which reached stability at approximately 110 min, was observed (see Fig. 3). From 110 min to 180 min (end of the experiment), the maximum amount of CO<sub>2</sub> captured corresponds to ~5.2 wt%.

Later, kinetic uptake experiments were performed on an activated sample of MIL-53(Al) at 30 °C and 40% RH. Fig. 2 (right) shows a gradual weight increase (for CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O) which starts at 0 min and stabilises at around 40 min. Thus, when the relative humidity (RH) was increased from 20 to 40% the stabilisation time was also considerably increased. At 40% RH the maximum quantities of CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O captured were 108.5 wt% and 103.7 wt%, respectively and by taking the difference of these two values the CO<sub>2</sub> capture was approximately 4.8 wt%.

This value represents an increase in CO<sub>2</sub> capture relative to the anhydrous value of 3.5 wt% but a decrease from the value of 5.2 wt% under 20% RH. We rationalised that at higher water loadings (*e.g.* 40% RH) the directing effect of the OH groups is reduced due to an increase in the water disorder (within the pore) caused by thermal agitation and therefore, diminishing the CO<sub>2</sub> capture.

To explore the effect of temperature on the capture of CO<sub>2</sub> under humid conditions, kinetic uptake experiments were

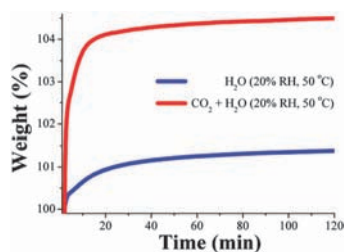


Fig. 4 Kinetic uptake experiments carried out at 50 °C and 20% RH with CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (red line) and only H<sub>2</sub>O (blue line).

performed on activated samples of MIL-53(Al) at 20% RH and 50 °C. This humidity was chosen as a higher CO<sub>2</sub> capture and shorter stabilisation time were obtained at 20% RH than 40% RH for the same material at 30 °C. Fig. 4 shows the gradual weight increase for CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O under these conditions. The total CO<sub>2</sub> capture value was 3.1 wt% with a stabilisation time of ~20 min. Thus, the CO<sub>2</sub> capture at 50 °C was approximately 1.5 fold increased: from 2.1 wt% under anhydrous conditions to 3.1 wt% with 20% RH.

To confirm that there was no sample degradation, PXRD measurements and N<sub>2</sub> adsorption isotherms (BET surface area) were carried out on all the samples after CO<sub>2</sub> capture experiments (see Fig. S5, ESI†), which demonstrated that the crystallinity and the surface area of the samples were retained. These results are very promising for the application of PCPs in a more realistic CO<sub>2</sub> capture scenario: humidity conditions and relatively high temperature (50 °C).

Kinetic isotherm experiments were also carried out on activated samples of MCM-41 at 30 °C with 20% RH and 40% RH (see Fig. S6 and S7, ESI†). The total CO<sub>2</sub> capture values were 1.1 and 1.2 wt% respectively and in both cases the stabilisation times were around 50 min. These values represent a small CO<sub>2</sub> capture improvement, (from anhydrous conditions to 20 and 40% RH), from 1.0 to 1.1 wt% at 20% RH and 1.2 wt% at 40% RH. PXRD measurements confirmed the retention of the crystallinity after each CO<sub>2</sub> experiment (see Fig. S8, ESI†).

For MIL-53(Al) the capture of CO<sub>2</sub> in the presence of water is considerably higher than that of MCM-41 and the stabilisation time is also shorter. Since MIL-53(Al) is a microporous material, the confinement effects<sup>27</sup> can play a greater role than in the mesoporous material MCM-41 as we previously observed in Sc(III)-based water stable microporous materials.<sup>29</sup>

In addition, we decided to run a CO<sub>2</sub> uptake experiment (60 mL min<sup>-1</sup>) at 20% RH and 30 °C on a non-porous sample to provide a direct CO<sub>2</sub> capture comparison to MIL-53(Al), a microporous material. PCM-14<sup>30</sup> was chosen and a sample was activated at 150 °C for 1 h, under a flow of N<sub>2</sub> gas, (since PCM-14 is a non-porous material, when activated between 25–150 °C). Under anhydrous conditions, from 0 to 120 min the maximum CO<sub>2</sub> uptake was 0.3 wt% (see Fig. S9, ESI†). From 0 min to 120 min the maximum CO<sub>2</sub> uptake (under 20% RH) was 0.7 wt% (see Fig. S10, ESI†). This result corroborated that there is no increase in CO<sub>2</sub> sequestration in a non-porous material when the relative humidity is 20% at 30 °C.

Finally, we run CO<sub>2</sub> sorption studies under static mode on MIL-53 (see Fig. S11, ESI†). The CO<sub>2</sub> capture was 9.6 wt% which is considerably higher than under dynamic conditions (3.5 wt%). However, the main objective of the present work is to demonstrate, in a more realistic scenario, how MIL-53(Al) performs when it is exposed to a constant CO<sub>2</sub> flow gas (60 mL min<sup>-1</sup>) and under humidity conditions. Additionally, we carried out a water uptake, static, experiment at 30 °C (see Fig. S12, ESI†) which showed a good correlation with the dynamic experiment (at 20 RH%  $P/P_0$ , the water uptake was 1.5 wt%).

In summary, the Al(III) coordination polymer MIL-53(Al) shows, by kinetic isotherm experiments, a total CO<sub>2</sub> uptake of



3.5 wt% at 30 °C, which was rapidly reached after only approximately 10 min. CO<sub>2</sub> uptakes were measured using MIL-53(Al) under different relative humidity conditions (20 and 40% RH) and temperatures (30 and 50 °C), displaying a maximum CO<sub>2</sub> capture of approximately 5.2 wt% (20% RH and 30 °C). Significantly, this CO<sub>2</sub> capture under humid conditions represents a 1.5-fold increase in comparison to anhydrous conditions. Both MCM-41 and PCM-14 exhibit lower CO<sub>2</sub> capture in the presence of water, suggesting that the microporosity provided by MIL-53(Al) is fundamental for this capture process. The CO<sub>2</sub> confinement effects induced by H<sub>2</sub>O<sup>27</sup> can occur within the micropores of MIL-53(Al) which combined with the directing effect of the hydroxo functional groups allow CO<sub>2</sub> to be accommodated more efficiently.<sup>28</sup> MIL-53(Al) is an ideal candidate for use in more realistic post-combustion CO<sub>2</sub> capture scenarios as it can be produced in a very short time, *via* continuous flow reactions,<sup>23</sup> and can capture CO<sub>2</sub> at relatively high temperatures (50 °C) in the presence of water.

## Acknowledgements

The authors thank Dr A. Tejada-Cruz (X-ray; IIM-UNAM). I. A. I thanks CONACyT (212318) and PAPIIT UNAM (IN100415), Mexico for financial support. E. G.-Z. thanks CONACyT (156801) and CONACyT (236879), Mexico for financial support. Thanks to U. Winnberg (ITAM and ITESM) for scientific discussions. We gratefully acknowledge the receipt of a University of Nottingham 2012 EPSRC Doctoral Prize to P. A. B. We thank Prof. M. Schröder for his encouragement and Prof. M. Poliakoff and R. A. Howie for prompting us to carry out the experiment shown in Fig. 3. We also thank RAH for advice on preparing the manuscript.

## Notes and references

- J. T. Litynski, S. M. Klara, H. G. McIlvried and R. D. Srivastava, *Environ. Int.*, 2006, **32**, 128.
- M. Z. Jacobson, *Energy Environ. Sci.*, 2009, **2**, 148.
- (a) K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, Z. T.-H. Bae and J. R. Long, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 724; (b) D. M. Alessandro, B. Smit and J. R. Long, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 6058.
- (a) G. T. Rochelle, *Science*, 2009, **325**, 1652; (b) F. Karadas, M. Atilhan and S. Aparicio, *Energy Fuels*, 2010, **24**, 5817.
- (a) S. Yang, G. S. B. Martin, G. J. J. Titman, A. J. Blake, D. R. Allan, N. R. Champness and M. Schröder, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 9374; (b) A. J. Nuñez, L. N. Shear, N. Dahal, I. A. Ibarra, J. W. Yoon, Y. K. Hwang, J.-S. Chang and S. M. Humphrey, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 11855.
- (a) H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim and O. M. Yaghi, *Science*, 2010, **329**, 424; (b) A. M. Bohnsack, I. A. Ibarra, P. W. Hatfield, J. W. Yoon, Y. K. Hwang, J.-S. Chang and S. M. Humphrey, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 4899; (c) P. Nugent, Y. Belmabkhout, S. D. Burd, A. J. Cairns, R. Luebke, K. Forrest, T. Pham, S. Ma, B. Space, L. Wojtas, M. Eddaoudi and M. J. Zaworotko, *Nature*, 2013, **495**, 80.
- (a) J. A. Greathouse and M. D. Allendorf, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 1067; (b) S. S. Han, S.-H. Choi and A. C. T. van Duin, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 5713.
- J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga and K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13850.
- H. A. Lara-García, M. R. Gonzalez, J. H. González-Estefan, P. Sánchez-Camacho, E. Lima and I. A. Ibarra, *Inorg. Chem. Front.*, 2015, **2**, 442.
- K. A. Cychosz and A. J. Matzger, *Langmuir*, 2010, **26**, 17198.
- D.-Y. Hong, Y. K. Hwang, C. Serre, G. Férey and J.-S. Chang, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 1537.
- J. Liu, F. Zhang, X. Zou, G. Yu, N. Zhao, S. Fan and G. Zhu, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 7430.
- J. Qian, F. Jiang, D. Yuan, M. Wu, S. Zhang, L. Zhang and M. Hong, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 9696.
- W. M. Bloch, R. Babaro, M. R. Hill, C. J. Doonan and C. J. Sumbly, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 10441.
- (a) S. S. Nagarkar, A. K. Chaudhari and S. K. Ghosh, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 572; (b) H. J. Choi, M. Dincă, A. Daily and J. R. Long, *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**, 117.
- (a) J. Liu, A. I. Benin, A. M. B. Furtado, P. Jakubczak, R. R. Willis and M. D. LeVan, *Langmuir*, 2011, **27**, 11451; (b) A. C. Kizzie, A. G. Wong-Foy and A. J. Matzger, *Langmuir*, 2011, **27**, 6368; (c) H. Jasuja, Y.-G. Huang and K. S. Walton, *Langmuir*, 2012, **28**, 16874; (d) H. Jasuja, J. Zang, D. S. Sholl and K. S. Walton, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 23526; (e) J. B. DeCoste, G. W. Peterson, H. Jasuja, T. G. Glover, Y.-G. Huang and K. S. Walton, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 5642.
- J. Liu, Y. Wang, A. I. Benin, P. Jakubczak, R. R. Willis and M. D. LeVan, *Langmuir*, 2010, **26**, 14301.
- O. Shekhhah, Y. Belmabkhout, Z. Chen, V. Guillermin, A. Cairns, K. Adil and M. Eddaoudi, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 1.
- N. C. Burtch, H. Jasuja and K. S. Walton, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 10575.
- E. Soubeyrand-Lenoir, C. Vagner, J. W. Yoon, P. Bazin, F. Ragon, Y. K. Hwang, C. Serre, J.-S. Chang and P. L. Llewellyn, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 10174.
- H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 4369.
- (a) G. Férey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau and A. Percheron-Guégan, *Chem. Commun.*, 2003, 2976; (b) T. Loiseau, C. Serre, C. Huguénard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille and G. Férey, *Chem. – Eur. J.*, 2004, **10**, 1373.
- P. A. Bayliss, I. A. Ibarra, E. Pérez, S. Yang, C. C. Tang, M. Poliakoff and M. Schröder, *Green Chem.*, 2014, **16**, 3796.
- X. S. Zhao, G. Q. Lu and G. J. Millar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, **35**, 2075.
- Q. Cai, W.-Y. Lin, F.-S. Xiao, W.-Q. Pang, X.-H. Chen and B. S. Zou, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1999, **32**, 1.
- I. P. O'koye, M. Benham and K. M. Thomas, *Langmuir*, 1997, **13**, 4054.

- 27 (a) N. L. Ho, F. Porcheron and R. J.-M. Pellenq, *Langmuir*, 2010, **26**, 13287; (b) L. N. Ho, J. Perez-Pellitero, F. Porcheron and R. J.-M. Pellenq, *Langmuir*, 2011, **27**, 8187; (c) L. N. Ho, S. Clauzier, Y. Schuurman, D. Farrusseng and B. Coasne, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 2274.
- 28 G. E. Cmarik, M. Kim, S. M. Cohen and K. S. Walton, *Langmuir*, 2012, **28**, 15606.
- 29 (a) M. R. Gonzalez, J. H. González-Estefan, H. A. Lara-García, P. Sánchez-Camacho, E. I. Basaldella, H. Pfeiffer and I. A. Ibarra, *New J. Chem.*, 2015, **39**, 2400; (b) H. A. Lara-García, M. R. Gonzalez, J. H. González-Estefan, P. Sánchez-Camacho, E. Lima and I. A. Ibarra, *Inorg. Chem. Front.*, 2015, **2**, 442.
- 30 I. A. Ibarra, K. E. Tan, V. M. Lynch and S. M. Humphrey, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 3920.