



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES.**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

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

**TESIS**

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

**PRESENTA:**

**FÍSICO JOSÉ ANTONIO ZÁRATE COLÍN**

**TUTOR PRINCIPAL:**

**DR. ILICH ARGEL IBARRA ALVARADO**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**COMITÉ TUTOR:**

**DR. ENRIQUE JAIME LIMA MUÑOZ.**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**DR. EDUARDO GONZÁLEZ ZAMORA**  
**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA**

**CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., ENERO 2017.**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

# Índice general

Agradecimientos	3
1. Resumen	5
2. Introducción	7
3. Polímeros de Coordinación Porosos	19
3.1 Diseño . . . . .	26
3.2 Síntesis . . . . .	28
3.3 Activación . . . . .	30
4. Captura de CO <sub>2</sub> en Polímeros de Coordinación Porosos	33
4.1 Captura de CO <sub>2</sub> en PCPs en Presencia de Agua . . . . .	39
5. MIL-53(Al) y NH <sub>2</sub> -MIL-53(Al)	41
6. Hipótesis y Objetivos	53
7. Desarrollo Experimental	55
7.1 Síntesis de los Materiales . . . . .	55
7.2 Medidas de Área Superficial . . . . .	57
7.3 Análisis Termogravimétrico (TGA) . . . . .	58
7.4 Difracción de Rayos X de Polvos . . . . .	59
7.5 Medidas de Adsorción de CO <sub>2</sub> . . . . .	59
7.6 Estudios de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) . . . . .	61
8. Resultados y Análisis	63

9. Conclusiones	75
Bibliografía	77
Apendice: Publicación de este trabajo en RSC Advances	85

# Agradecimientos

Al Dr. Argel gracias por todo el apoyo, confianza y amistad que me ha brindado desde que lo conocí, por todo el tiempo y dedicación, sin eso este trabajo jamás se habría logrado.

A los miembros de mi comité tutor el Dr. Enrique Jaime Lima Muñoz y el Dr. Eduardo González Zamora por sus comentarios y disposición para ayudarme durante mis estudios de maestría.

A los miembros que integran el jurado para este trabajo: Dra. Angélica Estrella Ramos Peña, Dra. Julia Aguilar Pliego, Dr. Jesús Gracia Mora y Dr. Braulio Rodríguez Molina por sus valiosos comentarios y observaciones con las que enriquecieron este trabajo.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por brindarme los recursos y permitirme utilizar sus instalaciones durante mis estudios de maestría. Especialmente al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea y a sus estudiantes por apoyarme en el uso de los equipos en los laboratorios E-101 y E-102.

A la M. en C. Adriana Tejeda Cruz por su asesoría en el uso de los equipos de difracción de rayos X.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca brindada durante mis estudios de maestría (No. de CVU 667114).

A mi madre Antonia, a mi padre José, a mis hermanas Diana y Fer y a mi sobrino Santiago, sin ellos yo simplemente no existiría en este momento, son lo que me impulsa siempre a seguir adelante y que me sostiene en cada paso que doy.

A Mon por ser mi compañera en este camino llamado vida, gracias por estar y apoyarme en todo momento, por convertir los momentos difíciles en alegrías, por enseñarme a ver la vida de modos que no conocía, por amarme como me amas, desde que llegaste la vida ha sido cada vez más bella, la llenaste de luz y color.

A mis amigos ya de toda una vida Carlos, Raxel, Rodolfo, Mario, Paola, Violeta, Tania y Yanet. En la vida no sólo se aprende en la escuela es fuera de ella donde se tienen las lecciones más importantes, gracias por haber crecido conmigo y acompañarme mientras he aprendido de ella,

como dije antes, ojalá que sean muchos años más.

A mis amigos Gabriela, Alejandro, Athziri, Karina, Marisol, Linda, Yessenia, Lalo, Arturo, Norberto, Javitt, Andrea, Adriana, Silvia y Oliver, desde que este camino comenzó en la carrera y hasta este momento su compañía y amistad ha sido lo más valioso que he obtenido en el trayecto.

A mis compañeros de maestría y laboratorio Ricardo, Génesis, Mayra, Raziel, Gerardo, Elí, Carina y Elias, gracias por todo el apoyo y compañía durante las horas de estudio y de laboratorio en esta etapa.

A Hugo y Gerardo las parejas de mis hermanas, por siempre prestarme su apoyo cuando lo necesito.

# 1. Resumen

Frente al problema que la producción de  $\text{CO}_2$  ha generado en el medio ambiente, durante las últimas décadas la comunidad científica ha dedicado grandes esfuerzos para disminuir las emisiones de este gas. Uno de estos esfuerzos, se encuentra encaminado al estudio de nuevos materiales con el objetivo de capturar el dióxido de carbono antes de que éste llegue a la atmósfera.

Los polímeros de coordinación porosos (PCPs) han surgido dentro de este contexto como candidatos prometedores debido a sus características tanto físicas como químicas.

En este trabajo se estudió el comportamiento de captura de  $\text{CO}_2$  de dos polímeros de coordinación porosos, estos son el material MIL-53(Al) y el  $\text{NH}_2$ -MIL-53(Al). Los estudios se realizaron en condiciones anhidras y para diferentes valores de humedad relativa (5, 10 y 30 %) a una temperatura de 30 °C.

En los estudios realizados en condiciones anhidras, el material  $\text{NH}_2$ -MIL-53(Al) mostró una captura mayor en comparación con el material MIL-53(Al), obteniendo valores de 4.9 % y 3.5 % de ganancia en peso respectivamente.

Por otro lado, en los estudios de captura de  $\text{CO}_2$  en condiciones de humedad relativa, ambos materiales obtuvieron una captura máxima con un valor de humedad relativa del 5 %, obteniendo una captura total de 4.6 y 6.0 % de peso para el PCP  $\text{NH}_2$ -MIL-53(Al) y el MIL-53(Al) respectivamente.

Por último, se realizaron estudios *in situ* de FTIR para analizar la afinidad hacía el agua en ambos materiales y cómo está característica afecta el comportamiento de captura de  $\text{CO}_2$  en los mismos.



## 2. Introducción

El calentamiento global y el cambio climático están entre los problemas más apremiantes a los que la humanidad se enfrenta actualmente. Si bien existen diferentes debates al respecto, el paso de los años ha dejado claro que las actividades del ser humano a partir de la revolución industrial han tenido un impacto determinante en el panorama al que nos enfrentamos en este momento.

De acuerdo al reporte “Climate Change 2014 Synthesis Report Summary Policymakers” elaborado por The Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), las tres últimas décadas, han sido de manera sucesiva, las que registran una temperatura más elevada en la superficie de la Tierra comparadas con cualquier década anterior a 1850. Así pues, el periodo de 1983 a 2012 es probablemente el intervalo de 30 años más cálido de los últimos 1400 años en el hemisferio norte, que es donde los datos permiten decir esto. El promedio de la temperatura de la Tierra y la superficie del océano combinada, muestra una tendencia lineal de un calentamiento de  $0.85\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante el período 1880-2012 [1].

Dentro del calentamiento global, el océano domina el aumento de la energía almacenada en el sistema climático, representa más del 90 % de la energía acumulada entre 1971 y 2010, con sólo alrededor del 1 % almacenada en la atmósfera. Y a escala mundial, el calentamiento del océano es más grande cerca de la superficie [1].

Además del aumento en la temperatura tanto en la Tierra como en el océano, se pueden apreciar cambios en otros ámbitos que tienen un impacto importante en la vida de las personas. Así, por ejemplo, en promedio en las latitudes medias del hemisferio norte las precipitaciones se han incrementado desde 1901<sup>1</sup>. También se han podido apreciar cambios en la salinidad de la superficie del océano, lo cual es una evidencia indirecta de cambios en el ciclo global del agua en el océano. Además, desde el inicio de la era industrial, la elevada absorción de  $\text{CO}_2$  por parte del océano ha

---

<sup>1</sup>Se hace referencia a datos del hemisferio norte, debido a que la fuente consultada argumenta que en otras regiones, los datos son insuficientes para hacer una aseveración similar

dado como resultado la acidificación del mismo; el pH de la superficie oceánica ha disminuido en 0.1, lo que se traduce en un aumento de la acidez del 26 % [1].

En el periodo de 1992 a 2001, las capas de hielo de Groenlandia y la Antártida han presentado una pérdida de masa, de lo cual se tiene un consenso global, y probablemente el ritmo de esta pérdida se ha acelerado en el periodo de 2002 a 2011. Junto a ello, los glaciares han disminuido de manera considerable. En el hemisferio norte, la capa de nieve primaveral ha ido decreciendo en extensión. La temperatura del permafrost<sup>2</sup> ha venido aumentando desde principios de la década de los ochenta en respuesta al aumento en la temperatura y al cambio en las zonas cubiertas por nieve [1].

La extensión media anual del hielo marino ártico disminuyó con una tasa alrededor de 3.5 % a 4.1 % por década dentro del periodo de 1979 al 2012 [1].

Durante el período de 1901 a 2010, el nivel medio global del mar aumentó en 0.19 m. La tasa de aumento del nivel del mar desde mediados del siglo 19 ha sido mayor que la tasa media durante los dos milenios anteriores.

Si bien, existen tanto causas naturales como causas debidas a las actividades humanas para el cambio climático, desde la Revolución Industrial la actividad humana ha influido acelerando el mismo, principalmente, debido a la emisión de CO<sub>2</sub> y otros gases de efecto invernadero.

La atmósfera esta constituida por una mezcla de gases y aerosoles. De todos los componentes de la misma sólo algunos son responsables del fenómeno conocido como efecto invernadero. De manera simplificada, se puede decir que este efecto resulta de que la atmósfera es “muy” transparente para la radiación de onda corta y “muy” opaco, a la de onda larga. Y, dado que la atmósfera es un filtro radiativo, que deja pasar los rayos solares, una parte de ellos son absorbidos por la superficie y los otros componentes de la Tierra, lo cual hace que estos se calienten y emitan radiación que es absorbida por la atmósfera y las nubes. Debido a esto las capas atmosféricas al calentarse re emiten la radiación en todas direcciones, dando como resultado una atmósfera superficial cálida que se va enfriando conforme se asciende en ella. Este proceso junto con otros mecanismo de la Tierra, son los responsables de que la temperatura de nuestro planeta se encuentre alrededor de 15 °C en promedio [2].

Los componentes de la atmósfera terrestre son en un 99 % nitrógeno (N<sub>2</sub>) y oxígeno (O<sub>2</sub>), pero estos no contribuyen al efecto invernadero. Los gases de efecto invernadero se encuentran dentro

---

<sup>2</sup>Permafrost es la capa de hielo permanente en los niveles superficiales del suelo de las regiones muy frías

del 1% restante, a decir, son el vapor de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) y el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) principalmente junto con el metano  $\text{CH}_4$ , óxido de nitrógeno y dióxido de nitrógeno  $\text{NO}_x^3$  y los clorofluorocarbonos (CFCs) entre otros, estos son conocidos como gases traza por su ínfima presencia en la atmósfera [2]. Si bien, el efecto invernadero es algo que ocurre de manera natural y permite que exista un balance de energía que ha dado lugar a la temperatura que existe en la Tierra, al aumentar los gases de efecto invernadero de manera significativa en la atmósfera, se crea un desbalance entre la energía que se recibe del Sol, la que se emite y la que queda atrapada en nuestra atmósfera, trayendo como consecuencia el calentamiento global y el cambio climático.

Los gases de efecto invernadero de origen antropogénico han aumentado desde la era industrial, impulsados en gran medida por el crecimiento económico y demográfico, llegando a un estado actual donde sus niveles son los más altos que hayan existido. Las concentraciones de dióxido de carbono, metano y óxido nítrico han llegado a niveles que no tienen precedentes en por lo menos los últimos 800 000 años. Por lo que se tiene una gran certeza en que las emisiones de estos gases junto con otros son una de las causas dominantes del calentamiento observado desde mediados del siglo XX [1].

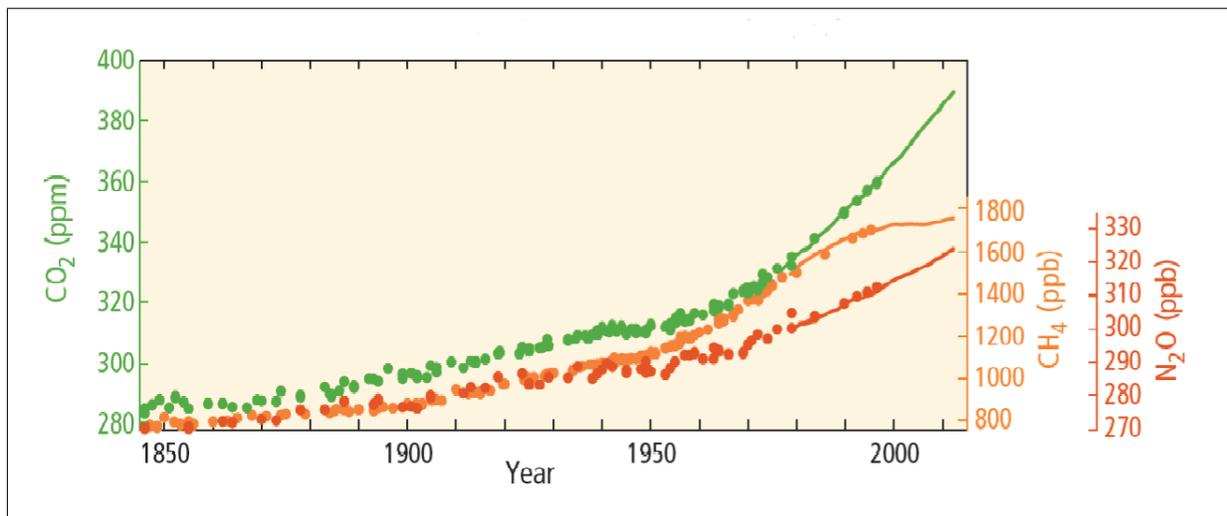


Figura 1: Concentración Atmosférica de los Gases de Efecto Invernadero ( $\text{CO}_2$ , en verde), ( $\text{CH}_4$  naranja), ( $\text{N}_2\text{O}$  rojo). (Imagen tomada de [1])

Entre 1750 y 2011, las emisiones antropogénicas de  $\text{CO}_2$  acumuladas en la atmósfera eran  $2040 \pm 310 \text{ GtCO}_2^4$ . Alrededor del 40% de estas emisiones se han mantenido en la atmósfera; el resto se elimina y se almacena en la tierra y en el océano. Aproximadamente la mitad de las

<sup>3</sup> $x=1$  o  $2$

<sup>4</sup>Giga toneladas de  $\text{CO}_2$

emisiones antropogénicas de CO<sub>2</sub> entre 1750 y 2011 se han producido en los últimos 40 años. Las emisiones de CO<sub>2</sub> provenientes de combustibles fósiles y procesos industriales contribuyeron con aproximadamente el 78 % del total de gases de efecto invernadero arrojados a la atmósfera entre 1970 y 2010 [1].

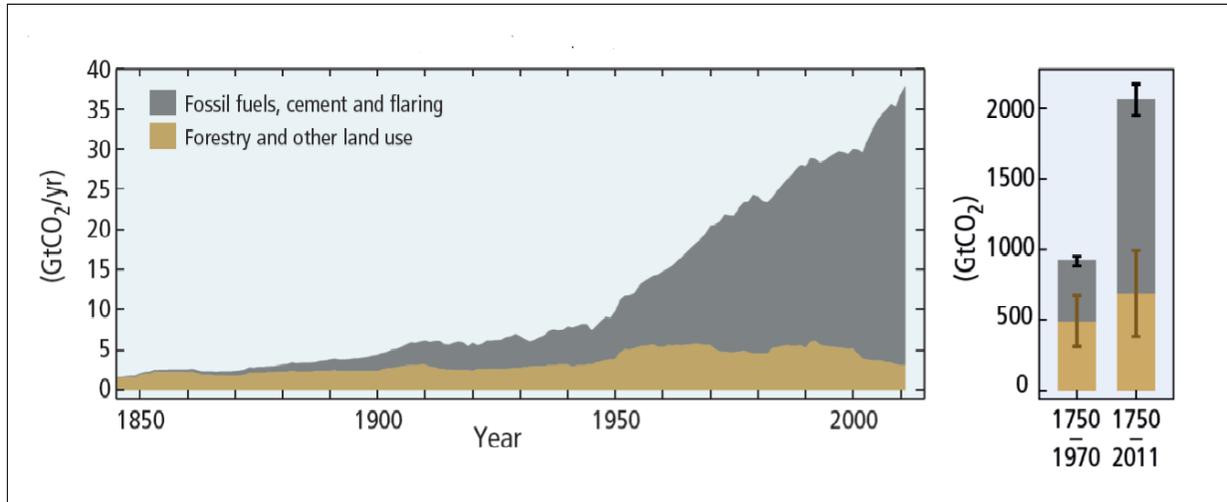


Figura 2: Emisiones de CO<sub>2</sub> provenientes de fuentes antropogénicas de manera global de 1750 a 2011. (Imagen tomada de [1])

La evidencia nos dice que es extremadamente probable que más de la mitad del incremento observado en el promedio de la temperatura global en la superficie terrestre de 1950 al 2010 fue causado por el incremento en la concentración en la atmósfera de gases de efecto invernadero provenientes de actividades humanas, junto con otros factores también de origen antropogénico. Así pues, las actividades humanas han tenido una contribución sustancial en el aumento de la temperatura en la superficie terrestre desde mediados del siglo XX sobre cada región continental, además, las actividades humanas probablemente han afectado el ciclo del agua en nuestro planeta y contribuido al retroceso de los glaciares, también han influido en la pérdida del hielo ártico desde 1979 y al incremento en el nivel global medio del mar observado desde 1970 [1, 3].

Los cambios en el clima han tenido diferente impacto en los sistemas naturales y humanos en todos los continentes y en todos los océanos.

La evidencia del impacto que tiene el cambio climático en los sistemas naturales se manifiesta en muchos de los ecosistemas que conforman al planeta. Por ejemplo, en muchas regiones, el cambio en las precipitaciones o el derretimiento de la nieve y el hielo, están alterando los sistemas hidrológicos, afectando los recursos hídricos tanto en calidad como en cantidad. Muchas especies marinas, de

agua dulce y terrestres, han cambiado su área de distribución geográfica, actividades de temporada, patrones de migración, su abundancia y la interacción que existe entre ellas debido al cambio climático que se está viviendo. También se han observado cambios en los sistemas humanos que se han atribuido en mayor o menor medida al cambio climático sobre otras posibles causas para los mismos. Por ejemplo, si se realiza un estudio amplio en zonas de cultivo, se puede apreciar que el cambio climático ha tenido un impacto negativo en el rendimiento de los cultivos en la mayoría de los casos [1].

Además se han observado eventos extremos en muchos fenómenos meteorológicos y climáticos desde 1950. Un gran número de estos cambios se han relacionado al cambio climático y a la influencia del hombre en el mismo. Así pues, es muy probable que el número de noches y días fríos o templados haya disminuido y que el número de noches y días calurosos haya aumentado en una escala global. Es probable que la frecuencia de ondas de calor haya aumentado en gran parte de Europa, Asia, Australia y en otras regiones del planeta. Es muy probable que la actividad humana haya contribuido a observar a escala global cambios en la frecuencia y en la intensidad en los extremos de temperatura diarios desde la mitad del siglo XX. Probablemente existen más lugares en la Tierra con posibilidades de precipitaciones extremas, lo cual conlleva un riesgo implícito de inundaciones para las regiones donde esto ocurra. El impacto que los eventos meteorológicos extremos recientes, como las olas de calor, las sequías, ciclones, inundaciones y los incendios forestales han revelado una significativa vulnerabilidad por parte de muchos ecosistemas y sistemas humanos a la variabilidad en el sistema climático terrestre [1, 3].

Si las emisiones de gases de efecto invernadero continúan al mismo ritmo que se tiene en este momento, esto provocará un mayor calentamiento y cambios permanentes en los componentes del sistema climático, además del aumento en la probabilidad de un impacto grave, generalizado e irreversible para las personas y los ecosistemas. Por lo tanto, reducir de manera sustancial y sostenida la emisión de gases de efecto invernadero es uno de los principales objetivos para limitar el calentamiento global y el cambio climático en un futuro próximo.

La preocupación de la comunidad internacional ha dado lugar desde 1992 a la creación de la Convención *Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático*. El objetivo fundamental de la convención es “la estabilización de las concentraciones de gases de efecto invernadero en la atmósfera a un nivel que impida una interferencia antropógena peligrosa en el sistema climático”. Desde esta perspectiva, el contexto en que se considera a la captación y almacenamiento de CO<sub>2</sub>, así como a otras opciones de mitigación, es el de un mundo con emisiones de CO<sub>2</sub> limitadas, de

conformidad con la meta internacional de estabilizar las concentraciones atmosféricas de gases de efecto invernadero.

La mayor parte de los escenarios del uso de energía mundial prevé un aumento sustancial de las emisiones de CO<sub>2</sub> a lo largo de este siglo si no se adoptan medidas específicas para mitigar el cambio climático. Así mismo, sugieren que el suministro principal de energía primaria seguirá estando dominado por los combustibles fósiles hasta, al menos, mediados del siglo. El tercer informe de evaluación (TIE) del IPCC, establece que según el escenario que se considere, a lo largo de este siglo habría que evitar las emisiones acumulativas de cientos, e incluso miles de gigatoneladas de CO<sub>2</sub> para estabilizar la concentración de dióxido de carbono a un nivel de entre 450 y 750 ppmv<sup>5</sup>. El TIE también constata que “la mayoría de los resultados de los modelos indican que las opciones tecnológicas conocidas podrían permitir alcanzar muy diversos niveles de estabilización del CO<sub>2</sub> atmosférico”, pero que “ninguna opción tecnológica podrá por si sola obtener las reducción de emisiones necesarias”. Más bien, se necesitará una combinación de medidas de mitigación para lograr la estabilización [4, 1]

La captación y almacenamiento de CO<sub>2</sub> es una de las opciones más importantes para reducir las emisiones atmosféricas de CO<sub>2</sub> generadas por las actividades humanas y por ende es una de las posibles medidas para la mitigación del cambio climático.

Las emisiones de CO<sub>2</sub> proceden, principalmente, de la quema de combustibles fósiles, tanto en grandes unidades de combustión, por ejemplo, las utilizadas para la generación de energía eléctrica, como en fuentes menores, por ejemplo, de los automóviles y quemadores utilizados en edificios residenciales y comerciales. Las emisiones de CO<sub>2</sub> también se originan en ciertos procesos industriales y de extracción de recursos, así como en la quema de bosques que llevan a cabo en actividades de desmonte. Lo más probable es que la captación de CO<sub>2</sub> se aplicará a fuentes puntuales de grandes dimensiones, como en las centrales eléctricas o a los grandes procesos industriales [4, 1].

La captación de dióxido de carbono requiere del uso de tecnología, en primera instancia, para recoger y concentrar el CO<sub>2</sub> producto de las fuentes industriales y las fuentes relacionadas con la producción de energía, en segunda instancia para su transporte a un lugar de almacenamiento apropiado, y entonces aislarlo de la atmósfera durante un largo periodo. Con ello, en principio, la captación de CO<sub>2</sub> permitiría que los combustibles fósiles fueran utilizados produciendo bajas emisiones de gases de efecto invernadero. Además, si se aplica la captación a las fuentes de energía

---

<sup>5</sup>ppmv significa partes por millón en volumen

de la biomasa, podría dar lugar a la eliminación neta del dióxido de carbono de la atmósfera, (a menudo denominadas emisiones negativas) mediante la captación y el almacenamiento del  $\text{CO}_2$  atmosférico absorbido por la biomasa, claro, siempre que la biomasa no sea explotada a un ritmo insostenible [4].

Existen tres componentes principales en el proceso de captación de dióxido de carbono. **(1)** La fase de captación comprende la separación de  $\text{CO}_2$  de otros productos gaseosos, los cuales dependerán del proceso del cual se trate. Para los procesos de quema de combustible como los efectuados en las centrales eléctricas, pueden utilizarse tecnologías de separación a fin de captar  $\text{CO}_2$  después de la combustión o para descarbonatar el combustible antes de su combustión. **(2)** La fase de transportación, ésta puede ser necesaria para transportar el  $\text{CO}_2$  captado a un lugar de almacenamiento apropiado. A fin de facilitar tanto el transporte como el almacenamiento, el gas de  $\text{CO}_2$  captado suele ser comprimido a una alta densidad en las instalaciones de captación. **(3)** En la fase en formaciones geológicas subterráneas, la inyección en los fondos oceánicos profundos, entre otros. Ciertos procesos industriales también pueden almacenar y utilizar pequeñas cantidades de  $\text{CO}_2$  en productos manufacturados [4, 1]. Podemos apreciar una visión general de este proceso en la figura 3.

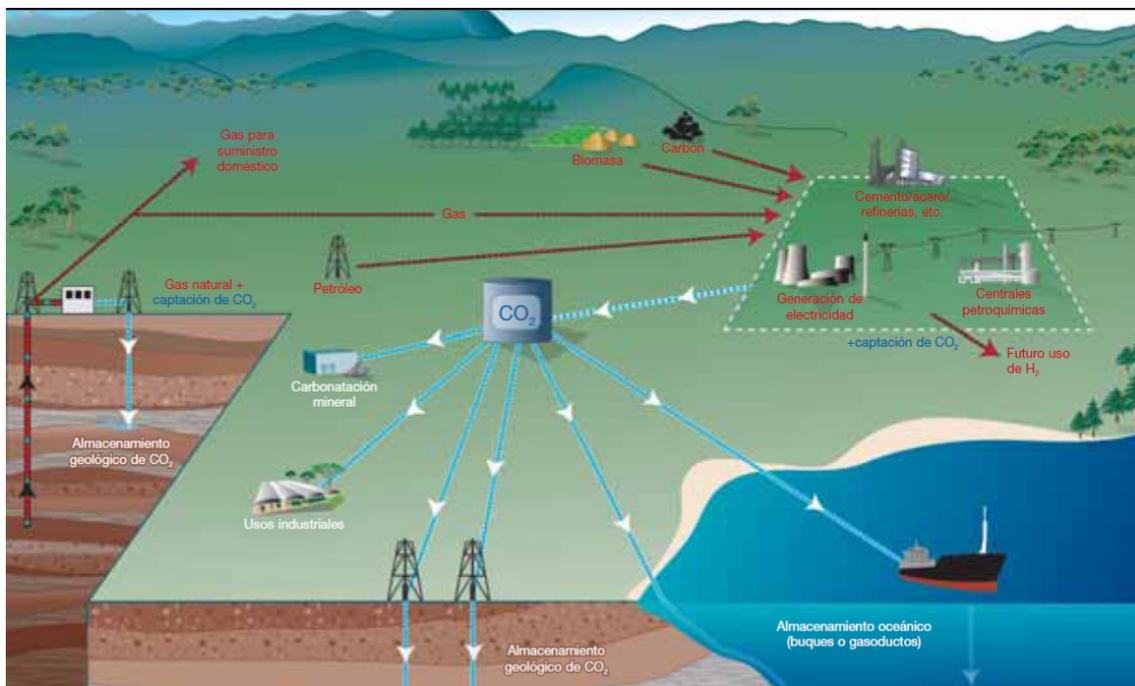


Figura 3: Esquema del proceso de captación de dióxido de carbono en diferentes fases. (Imagen tomada de [4])

Dependiendo del proceso de que se trate, existen tres métodos principales para captar  $\text{CO}_2$  generado por combustibles fósiles primarios (carbón, gas natural o petróleo), por la biomasa o por una mezcla de estos combustibles, estos son [4, 1]:

- **Captación posterior a la combustión:** Estos sistemas separan el  $\text{CO}_2$  de los gases de combustión producidos por la reacción del combustible primario en el aire.
- **Captación previa a la combustión:** Los sistemas de este tipo procesan el combustible primario en un reactor con vapor y aire u oxígeno para producir una mezcla que consiste, principalmente, en monóxido de carbono e hidrógeno. Mediante la reacción del monóxido de carbono con el vapor en un segundo reactor se produce hidrógeno adicional y  $\text{CO}_2$ . Entonces, la mezcla de hidrógeno y  $\text{CO}_2$  puede separarse en un flujo de dióxido de carbono y un flujo de hidrógeno.
- **Combustión de Oxígeno-gas:** Este tipo de sistemas utiliza oxígeno en lugar de aire para la combustión del combustible primario con objeto de producir un gas de combustión compuesto principalmente por vapor de agua y  $\text{CO}_2$ . Esto hace que se origine un gas de combustión con altas cantidades de  $\text{CO}_2$ . Entonces, el vapor de agua se separa del dióxido de carbono mediante el enfriamiento y la compresión del flujo de gas.

En la figura 4 se muestra un esquema de los procesos mencionados.

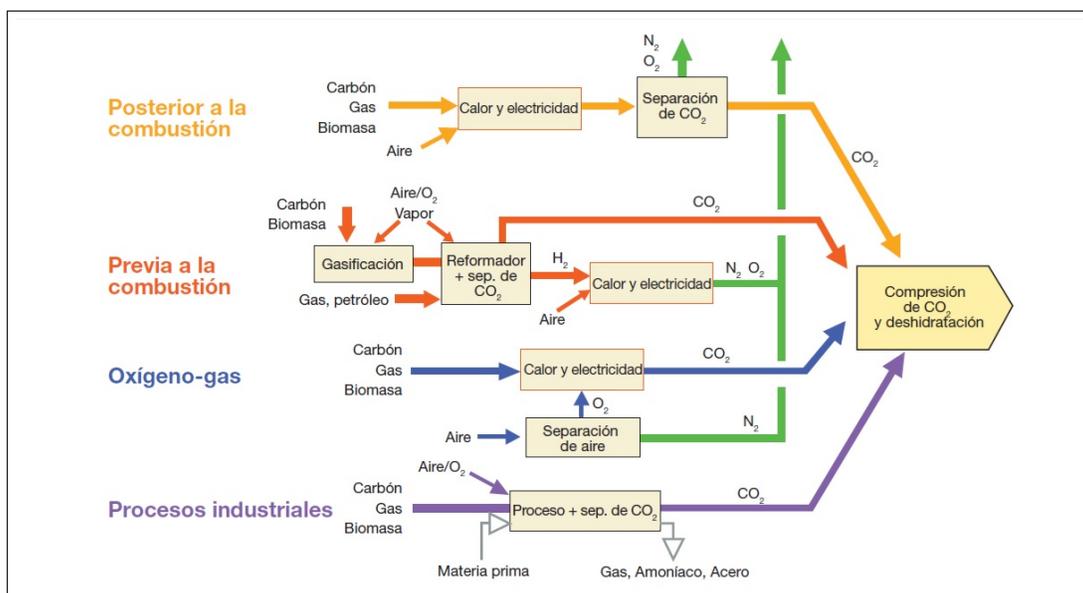


Figura 4: Todos los gases de efecto invernadero. (Imagen tomada de [4])

El uso y la elección de la tecnología para la separación del  $\text{CO}_2$ , depende en gran medida de las condiciones del proceso al cual va a ser aplicada. Actualmente el mayor desafío para la implementación de la captura de  $\text{CO}_2$  en la industria de la energía y otros ámbitos, es el descubrimiento de nuevos materiales que presenten propiedades físicas y químicas adecuadas para ser utilizados en los diferentes sistemas antes presentados.

Uno de los retos más importante en estos materiales en la actualidad es el gran costo energético que tiene la fase de captura de  $\text{CO}_2$ . En muchas de las tecnologías actuales, el 70% del costo energético en el proceso esta asociado a la captura selectiva del dióxido de carbono, este valor sin duda debe de ser reducido sí se espera que la captura de  $\text{CO}_2$  llegue a ser implementada de manera viable dentro del enfoque de la mitigación del  $\text{CO}_2$  arrojado a la atmósfera. Gran parte de los altos costos energéticos se encuentran asociados a la energía que se utiliza en la regeneración del material. Por ejemplo, en procesos de post-combustión donde se utiliza como material de captura soluciones acuosas de alcalonamina se tiene un costo energético de aproximadamente el 30 % de salida, el cual se encuentra principalmente asociado a la liberación del  $\text{CO}_2$  capturado [5].

Así pues, como podemos apreciar el desarrollo de los materiales necesarios para la captura de  $\text{CO}_2$  debe tener en cuenta diferentes parámetros, estos deben ser escogidos de acuerdo al tipo de captura de  $\text{CO}_2$  que se vaya a realizar y a la configuración en la cual vaya a ser utilizado. La optimización de estos parámetros podrían tener un impacto positivo en el costo de la energía para la captura, que es uno de los principales retos como se ha mencionado anteriormente [5].

Tal vez la característica que resulta más importante en estos materiales es que tengan una alta selectividad hacia el  $\text{CO}_2$ , debido a que sin importar el proceso en el cual vayan a ser utilizados, post-combustión, pre-combustión ó combustión oxígeno-gas, el  $\text{CO}_2$  presente en cada uno de estos procesos debe ser separado de otros gases que se encuentran presentes en el flujo de donde se pretende extraer el  $\text{CO}_2$ . Por ejemplo, en el proceso de captura en post-combustión, como podemos apreciar en la tabla 1 las bajas concentraciones relativas de  $\text{CO}_2$  y a las altas cantidades de  $\text{N}_2$  que se originan debido al aire presente hacen que esta selectividad hacia el dióxido de carbono sea crucial de manera que sólo éste sea capturado en el proceso.

Por ende, en cualquier tipo de captura de  $\text{CO}_2$ , la selectividad del material hacia el dióxido de carbono es un parámetro a mejorar. Así pues, el grado de afinidad del material hacia el  $\text{CO}_2$  es algo a considerar para optimizar la energía de captura, pues si la interacción es demasiado fuerte, esto podría conducir a requerimientos de gastos de energía altos para la desorción del  $\text{CO}_2$  después de la captura. Por otro lado, si se observa una interacción demasiado débil, al mismo tiempo que

Molécula	Concentración (Por 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

Tabla 1: Composición típica del flujo en el proceso de captura en post-combustión. (Estos datos fueron obtenidos de [5])

se reduce el costo de regeneración, se obtendrían bajas selectividades para el CO<sub>2</sub> de los otros componentes del gas de combustión. Además el material debe mostrar una elevada estabilidad bajo las condiciones de captura en las que vaya a ser utilizado y una buena regeneración, de manera que se puede implementar por un largo periodo de tiempo en una planta de energía. Por último, debido a las grandes cantidades de CO<sub>2</sub> que necesitan ser removidas del gas de combustión, los materiales deben tener la capacidad de capturar CO<sub>2</sub> en altas densidades, de manera tal que el volumen de la "trampa" de CO<sub>2</sub> sea mínimo.

Debido a esto, se han estudiado diversos materiales para la captura de dióxido de carbono. De entre los materiales que han sido estudiados en los últimos años, podemos destacar los siguientes.

**Absorbentes acuosas de alcanolamina:** Las soluciones acuosas de alcanolamina han sido ampliamente estudiadas hasta la fecha para la captura de CO<sub>2</sub>, a pesar de esto, se considera que su estudio aún esta en desarrollo. En estos materiales, los grupos funcionales amino participan en un ataque nucleófilo del átomo de carbono de CO<sub>2</sub> para formar un enlace C-N, y en función de la amina, este proceso resulta en la formación de un carbamato o de un bicarbonato. La afinidad para el CO<sub>2</sub> se puede ajustar en cierta medida mediante la sustitución de la amina. Estos materiales por lo

general requieren de una cantidad de energía considerable para la escisión de este enlace y posterior liberación de CO<sub>2</sub>. De hecho, el mecanismo de adsorción de CO<sub>2</sub> en el caso de las alcanolaminas cae en la región de la quimisorción, en donde la entalpía de absorción se encuentra en el intervalo de 50 a 100  $\frac{KJ}{mol}$  a una temperatura de 298 K y cargas bajas de CO<sub>2</sub>.

Estos materiales presentan varias limitaciones como absorbentes para la captura de CO<sub>2</sub> a gran escala. Primero, las soluciones son relativamente inestables al ser calentadas, lo que limita la temperatura de regeneración del material. Con los ciclos de uso, la amina se descompone gradualmente, limitando tanto el rendimiento en la absorción como el tiempo de vida en el material. Las soluciones de amina también son corrosivas para los recipientes en los cuales se encuentran contenidos, aunque esto puede ser prevenido de diferentes maneras, por ejemplo, con inhibidores de corrosión, o limitando la concentración de la especie de la alcalonamina por debajo del 40 %. Esta última desventaja es clave para el uso de este tipo de materiales, ya que el uso de una menor cantidad de material tiene como consecuencia el uso de un mayor volumen de agua que se debe calentar con el fin de regenerar el material. Lo cual traería consigo un mayor gasto energético [5].

**Materiales sólidos porosos absorbentes o adsorbentes:** La baja capacidad calorífica de los sólidos porosos absorbentes ha llevado a su investigación en el ámbito de la captura de CO<sub>2</sub>, de entre este tipo de materiales, los más interesantes han resultado ser las *zeolitas*, *los carbones activados* y los *poliméros de coordinación porosos*.<sup>6</sup>

**Las zeolitas** son aluminosilicatos porosos que tienen una gran estabilidad tanto térmica como química, los cuales han sido estudiados principalmente en el contexto de captura de CO<sub>2</sub> en condiciones de post-combustión. Además, la gran variedad de estructuras reportadas han dado pie al estudio del efecto que la composición, la estructura o una característica química tienen en el comportamiento de estos materiales en la absorción. Comparados con las soluciones acuosas utilizadas en la captura de CO<sub>2</sub> para procesos de post-combustión, las zeolitas han demostrado una absorción más rápida de CO<sub>2</sub> y un menor gasto de energía en el proceso. Sin embargo, muchas de las zeolitas estudiadas hasta el día de hoy, capturan el vapor de agua presente en el gas de post-combustión de manera muy rápida, lo cual disminuye su capacidad de absorción de CO<sub>2</sub> en el tiempo. Además la gran entalpía de absorción conduce a la necesidad de temperatura relativamente alta para la desorción del CO<sub>2</sub> lo cual conlleva en sí mismo un gasto de energía adicional [5].

**Los carbones activados** son otros sólidos porosos absorbentes que han generado gran aten-

---

<sup>6</sup>Dado que este trabajo se encuentra enfocado al estudio de un par de estos materiales, más adelante en este texto se dará una definición más precisa de los mismos.

ción para su implementación en los sistemas de captura de  $\text{CO}_2$ . Éstos, son materiales amorfos de carbono, que pueden ser preparados por pirólisis de carbono, que puede contener varias resinas, cenizas o biomasa. Los carbones activados cuentan con un potencial electrostático relativamente uniforme en su superficie, lo cual conduce a una baja entalpía en la adsorción de  $\text{CO}_2$  y por ende, capacidades inferiores de dióxido de carbono en comparación con las zeolitas a bajas presiones. Sin embargo, debido a que cuentan con áreas superficiales más grandes, pueden tener mayores capacidades de adsorción a altas presiones, esto, ha llevado a considerarlos, principalmente, en una variedad de procesos de separación de gas a alta presión. En el contexto de la captura de  $\text{CO}_2$ , el gas de alta presión producido en el proceso de captura de pre-combustión ha sido principal objetivo de aplicación para estos materiales [5].

Una ventaja más de los carbones activados con respecto a las zeolitas es que debido a su carácter hidrofóbico, no sufren de descomposición o de una disminución en su capacidad de captura en condiciones de humedad. Además debido al bajo calor de absorción de  $\text{CO}_2$ , también se requiere de una menor temperatura para la desorción, lo cual es una ventaja energética en la regeneración del material.

**Los Polímeros de Coordinación Porosos (PCP)**, también conocidos como Metal Organic Frameworks (MOF), son materiales emergentes que han llamado poderosamente la atención para ser utilizados en la captura de  $\text{CO}_2$ . El objetivo de este trabajo es estudiar el comportamiento de captura de dióxido de carbono en el PCP MIL-52(Al) y en el  $\text{NH}_2$ -MIL-53(Al) bajo condiciones anhidras y para diferentes valores de humedad relativa (5, 10 y 30 %) a 30 °C.

Por otro lado, un avance que resulta prometedor en el desarrollo de nuevos materiales para la absorción de  $\text{CO}_2$ , es la combinación de aminas y sólidos porosos, debido a la alta afinidad de las aminas hacia el  $\text{CO}_2$ . En estos nuevos materiales, las aminas, las alcanolaminas y las aminas de alquilo, se injertan en los poros de los materiales porosos, aumentando su afinidad en la captura de  $\text{CO}_2$  [5].

### 3. Polímeros de Coordinación Porosos

Los Polímeros de Coordinación Porosos son materiales porosos con estructuras cristalinas. Si bien, la síntesis de polímeros de coordinación porosos como el azul de Prusia se remonta al siglo XVIII, los estudios sistemáticos de la síntesis de PCPs y sus aplicaciones sólo se iniciaron hace aproximadamente dos décadas, a principios de 1990 [6].

Para dar nombre a este tipo de materiales se usan tres letras (por lo general indican el origen geográfico del nuevo producto), seguido de una serie de números. Esto se ha mantenido, y la mayoría de los PCPs publicados utilizan este sistema. Por ejemplo, los compuestos MIL-n [MIL de Materiales del Institut Lavoisier] [7].

Estos materiales se construyen a través de la formación de enlaces de coordinación entre iones ó cúmulos metálicos que funcionan como nodos y ligantes orgánicos que hacen las veces de puentes, y poseen estructuras abiertas con altas porosidades inherentes[8]. La flexibilidad para elegir la combinación ligante-metal que forma a los Polímeros de Coordinación Porosos, ha llevado a que el número de PCPs reportados hasta este momento sea enorme (decenas de miles). Debido a su inmensa versatilidad y por consiguiente a su gran potencial funcional, se han perfilado como materiales prometedores en una vasta serie de aplicaciones, por ejemplo, la recolección y almacenamiento de energía, la biomedicina, la detección y la microelectrónica, la captura de carbono y la sustentabilidad ambiental [9].

Los polímeros de coordinación porosos son materiales que se extienden infinitamente en una, dos o tres dimensiones a través de enlaces metal-ligante. Como se puede apreciar en la figura 5 es mediante los ligantes que las estructuras pueden desarrollarse en diferentes dimensiones. Son las interacciones débiles presentes en la estructura de los PCPs las que tienen una mayor importancia en la manera en las que la estructura se desarrolla [10].

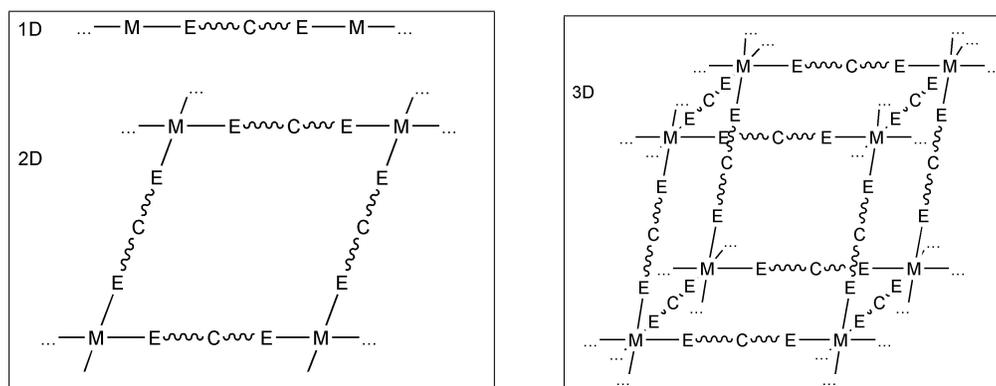


Figura 5: Representación esquemática del desarrollo de los PCPs en una, dos y tres dimensiones. Se puede apreciar que los grupos metálicos (M) están enlazados por los ligantes orgánicos, donde hay un átomo de carbono (C) entre los átomos donantes (E) del ligante. (Imagen tomada de [10])

En 1997 el Prof. Kitagawa sugirió clasificar a los Polímeros de Coordinación Porosos en tres categorías que llamó generaciones, esta clasificación se basa en el comportamiento de la estructura del material. **La primera generación** se refiere a aquellos cuya estructura se sostiene solamente con moléculas huésped que se encuentran en los poros del material, donde al eliminar a las mismas, la estructura colapsa, por lo regular de forma irreversible. **La segunda generación** corresponde a los PCPs estables y con una estructura robusta, que exhiben porosidad permanente sin ningún tipo de huéspedes en los poros. **La tercera generación** se refiere a aquellos polímeros de coordinación porosos que cambian, la mayoría de las veces de forma reversible, su estructura al responder a estímulos externos. El estímulo puede ser la temperatura, la presión, la luz, el campo eléctrico o magnético, u otros [7]. En la figura 6 se muestra un esquema con estas ideas.

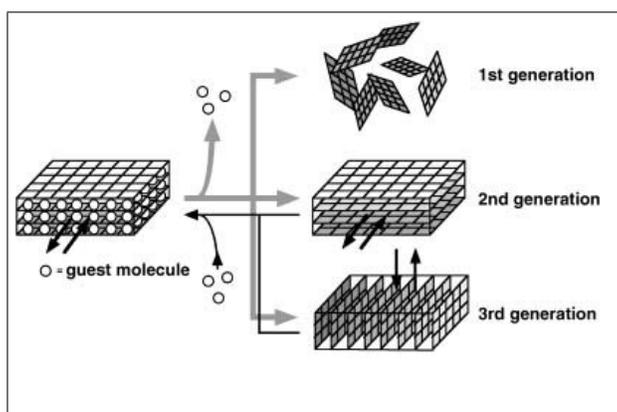


Figura 6: Clasificación generacional para los PCPs propuesta por Kitagawa. (Imagen tomada de [11])

Dentro de las principales características de los Polímeros de Coordinación Porosos, se encuentran una alta porosidad y consecuentemente áreas superficiales muy grandes. Debido a que estas estructuras se construyen a partir de ligantes orgánicos largos, se puede generar un espacio vacío, y por lo tanto el material tiene el potencial de ser permanentemente poroso. La porosidad de estos compuestos se comenzó a investigar en la década de los 90's y la primera prueba de porosidad permanente de una MOF se obtuvo mediante la medición de las isothermas de nitrógeno y dióxido de carbono [9].

Además de la alta porosidad, una de las propiedades porosas más interesantes en los PCPs es la regularidad de la distribución de poros en el sólido, esta distribución de los poros se puede realizar fácilmente para los polímeros de coordinación debido a su carácter cristalino. Esto resulta de interés, ya que, moléculas confinadas en un espacio restringido pueden mostrar propiedades de grupo y formar conjuntos moleculares que no se presentan en espacios mayores [11].

Por otro lado, la adsorción de “moléculas huésped” en la superficie sólida de un material poroso juega un papel esencial en la determinación de las propiedades de estos compuestos. Esta adsorción se rige no sólo por la interacción entre las moléculas y las superficies, sino también por el tamaño de poro y su forma [11].

Las propiedades porosas de los PCPs han atraído la atención de los químicos, físicos y científicos de materiales debido no sólo a sus aplicaciones industriales tales como la separación de gases, la catálisis heterogénea y el almacenamiento de gases, sino también por el interés científico en la formación de cúmulos y arreglos moleculares, y en las propiedades físicas anómalas que se pueden estudiar de las moléculas confinados en los poros.

El carácter poroso de estos materiales, junto con la cristalinidad, confieren a los polímeros de coordinación otra de sus principales características, a saber, superficies internas notablemente grandes. Uno de los primeros avances en la obtención de PCPs con microporosidad permanente se dio en 1998 en el trabajo de Li *et al.*, en este, se describe un material que tiene un área superficial Langmuir de  $310 \text{ m}^2/\text{g}$  [12]. A partir de ese momento, se han realizado extraordinarios avances en el incremento del área superficial reportadas para los PCPs en los últimos años, llegando a valores de área superficial BET de  $7140 \text{ m}^2/\text{g}$  [12]. El área superficial específica es uno de los factores más importantes para explicar la capacidad de los poros, y se asocia con el número de moléculas huésped alojados por contacto directo [11]. En la tabla 2 se pueden apreciar algunos de estos valores junto con su avance.

PCP	Área Superficial BET $m^2g^{-1}$	Volumen de Poros $m^3g^{-1}$
MFU-4 L	2750	1.26
NOTT-102	2940	1.14
PCN-61	3000	1.36
$Cu_{24}(TPBTM)_8(H_2O)_{24}$	3160	1.27
SNU-77	3670	1.52
NOTT-112	3800	1.62
MOF-5	3800	1.55
UMCM-1- $NH_2$	3920	
PCN-66	4000	1.36
$Be_{12}(OH)_{12}(BTB)_{24}$	4030	
UMCM-1	4160	
MIL-101c	4230	2.15
Bio-MOF-100	4300	4.30
MOF-205	4460	2.16
MOF-177	4750	1.59
DUT-23-Cu	4850	2.03
NOT-116/PCN-68	4660/5110	2.17
UMCM-2	5200	2.32
NU-100	6140	2.82
MOF-210	6240	3.60
NU-109E	7010	3.75
NU-110E	7140	4.40

Tabla 2: Área Superficial BET y Volumen de Poro para PCPs Altamente Porosos. (Datos obtenidos de [12])

Para preparar polímeros de coordinación con mayores áreas superficiales (ultra alta porosidad) se requiere un aumento en el espacio de almacenamiento por unidad de peso del material. Esto se puede lograr mediante el uso de ligantes orgánicos que proporcionan mayor espacio de almacenamiento y un mayor número de sitios de adsorción dentro de un material dado. Sin embargo, el generar un espacio cada vez mayor en la red cristalina puede llevar a la aparición de estructuras interpenetrantes, es decir, dos o más redes que crecen y se entrelazan juntas. Esto puede conducir a la reducción del poro y dependiendo de la aplicación en la que vaya a ser utilizado, puede mejorar o no las propiedades del PCP [9].

Una arquitectura versátil es otra de las características más llamativas de los Polímeros de Coordinación, esto como resultado de la gran variedad de partes tanto orgánicas como inorgánicas que se pueden utilizar en su construcción y las interacciones entre estas partes. Gracias a ello, numerosos compuestos y un gran número de estructuras se han sintetizado, y como resultado la química

estructural de Polímeros de Coordinación ha alcanzado un nivel considerable de madurez [11].

Así pues, se cuenta con una gran variedad de cationes que pueden participar en las estructuras. De hecho, en comparación con los materiales porosos inorgánicos, que se basan más en unos pocos cationes (Si y Al) para las zeolitas, eventualmente dopados con algunos metales de transición, con la excepción de silicatos de titanio, Zr, Al, Ga, In, fosfatos y arseniatos, a veces totalmente sustituido por metales de transición (Ti, V, Fe, Co, Ni, Zn), los PCPs pueden aceptar casi todos los cationes de la tabla periódica, al menos los que son di-, tri- (incluyendo tierras raras) o tetravalentes. Teniendo en cuenta el enorme número de especies aisladas previamente en la química de coordinación, se cuenta con un gran número de posibilidades para la creación de nuevos polímeros de coordinación porosos [7].

Estas posibilidades se incrementan drásticamente teniendo en cuenta la gran variedad de ligantes orgánicos funcionalizados que se pueden asociar con las partes inorgánicas. Los ligantes pueden tener donantes O o N. En particular, cuando contienen donantes tipo O, que son principalmente mono- o policarboxilatos, mono- o polifosfonatos, rara vez sulfonato. Todos ellos, combinados, pueden proporcionar diferentes posibilidades de vinculación con los cationes inorgánicos (quelantes, enlace simple, entre otros). Los derivados de nitrógeno (cianuros, piridina, imidazoles, etc.) se fijan directamente al catión. Por otra parte, la subred de carbono (rígido o no) del ligante puede ser en sí funcionalizado, dependiendo de las aplicaciones previstas (halógeno-, grupos amino, etc.). Esto significa que, potencialmente, las posibilidades de combinación dentro de esta familia de materiales pueden ser “infinitas” [7].

Aunado a estas ya de por sí inmensas posibilidades, los PCPs cuenta con la posibilidad de realizar en ellos modificaciones post-sintéticas (MPS), lo cual permite modificar la superficie de los PCPs de acuerdo a las necesidades de la aplicación en la cual vayan a ser utilizados. Esto se debe a que, en principio, es relativamente sencillo introducir grupos funcionales gracias a que los ligantes orgánicos son susceptibles de ser modificados [13]. Para realizar este proceso se debe tener en cuenta que los reactivos tengan el tamaño adecuado para alcanzar el interior de los poros para que la funcionalización tenga lugar tanto en la superficie externa como en la interna, además, se debe tener cuidado en que las condiciones en las que se lleva a cabo la reacción del MPS no dañen la estructura del PCP [13].

Si bien existen diversas técnicas para la MPS, los tres principales métodos son:

- **Modificación Post-Sintética Covalente:** En esta, se introduce al grupo funcional mediante la formación de un nuevo enlace covalente, generalmente con el ligante [13].
- **Modificación Post-Sintética de Coordinación:** En ésta se crea un nuevo enlace de coordinación con alguno de los componentes del PCP. En algunos casos un ligante se adhiere a la estructura del polímero de coordinación poroso coordinando con la SBU<sup>7</sup>. En otros casos, se agrega una fuente metálica que coordina con el ligante [13].
- **Desprotección Pos-Sintética:** Éste método consiste en la ruptura de un enlace dentro de la estructura sin dañar a la misma, lo cual deja al descubierto alguna funcionalidad química que cambia las propiedades del material [13].

Cabe destacar que estos métodos no son excluyentes entre sí, por lo que en la MPS se puede dar una combinación entre ellos, dando lugar a materiales más complejos y con diversas funcionalidades.

Las interacciones de enlace de los polímeros de coordinación se clasifican en cuatro tipos, como se muestra en la Figura 7: **a)** enlace de coordinación solamente (CB), **b)** enlace de coordinación y enlace de hidrógeno (CB + HB), **c)** enlace de coordinación más otro tipo de interacción, tal como enlace metal-metal (MB),  $\pi$ - $\pi$  (PP), las interacciones CH- $\pi$  (HP), y **d)** enlace de coordinación más una mezcla de interacciones (por ejemplo, MP + PP, MP + MB o MB + PP). La estabilidad de las formas 3D aumenta al aumentar la contribución del enlace de coordinación. Las formas 1D y 2D a menudo se forman a través de enlaces débiles adicionales (HB, PP, HP) para dar lugar a estructuras 3D. En algunos las redes en 1D y 2D están unidos por moléculas huésped a través de interacciones débiles. Por supuesto, incluso las estructuras 3D relacionan entre sí mediante interacciones débiles (por ejemplo, cuando se produce interpenetración) [11].

Como se puede apreciar los polímeros de coordinación están contruidos principalmente mediante enlaces de coordinación con la ayuda de otras interacciones, tales como enlaces de hidrógeno y metal-metal,  $\pi$ - $\pi$ , CH- $\pi$ , además de interacciones electrostáticas, e interacciones de van der Waals, por tanto, las redes pueden ser a la vez robustas y flexibles. Por otro lado, los ligantes orgánicos utilizados como bloques de construcción pueden ser modificados fácilmente permitiendo la preparación de estructuras adaptadas a diferentes necesidades. Además, las paredes de los poros se constituyen principalmente de moléculas orgánicas, produciendo un "material ligero". Haciendo que los PCPs

---

<sup>7</sup>Más adelante en este texto se dará una explicación del concepto de las SBU

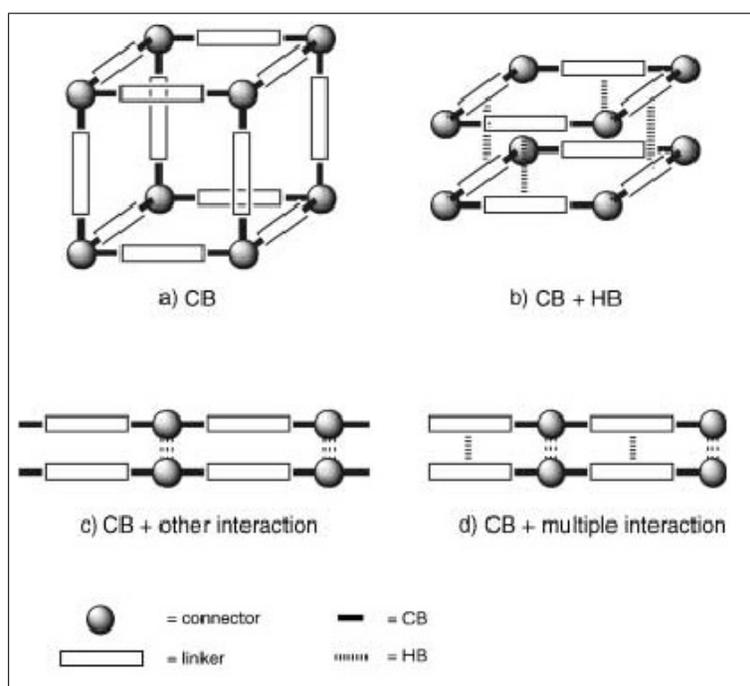


Figura 7: Posibles interacciones en la construcción de polímeros de coordinación porosos. (Imagen tomada de [11])

se conviertan en materiales que ofrecen un gran número de posibilidades frente a otros materiales [11].

La estabilidad estructural es un factor importante en el estudio de las funciones microporosas de los polímeros de coordinación. Hay dos tipos de la estabilidad: **1)** la estabilidad de la estructura al eliminar las moléculas huésped de los poros, **2)** la estabilidad térmica, una estructura estable a alta temperatura tiende a requerir una fuerte unión entre las partes que la forman, pero en ciertos casos, la estabilidad puede depender de la forma de la estructura. La difracción de rayos X con el método de polvos (XRPD) y el análisis termogravimétrico (TGA) son las técnicas que se utilizan comúnmente para investigar la estabilidad estructural [11].

Debido a que los PCPs están compuestos por enlaces fuertes (por ejemplo, C-C, C-H, C-O), muestran una alta estabilidad térmica que va desde 250 a 500 °C. Sin embargo, ha sido un reto sintetizar PCPs químicamente estables debido a su susceptibilidad a las reacciones de desplazamiento cuando se tratan con disolventes durante períodos prolongados(días) [9].

## 3.1 Diseño

Uno de los aspectos más interesantes que ofrecen los PCPs en comparación con otros materiales porosos, es que en ellos, se puede tener un alto grado de control en el diseño. La síntesis de estos materiales ocurre bajo condiciones en las que al elegir una combinación de “unidades moleculares” adecuada, se puede llegar a la red cristalina deseada. La integridad estructural de las “unidades” que conforman la red se mantienen a lo largo de las reacciones, lo que permite su uso como módulos en el montaje de estructuras extendidas. Este proceso, además de llevar a la formación de la arquitectura deseada para el material, puede conducir al control de las propiedades físicas y químicas de los materiales resultantes.

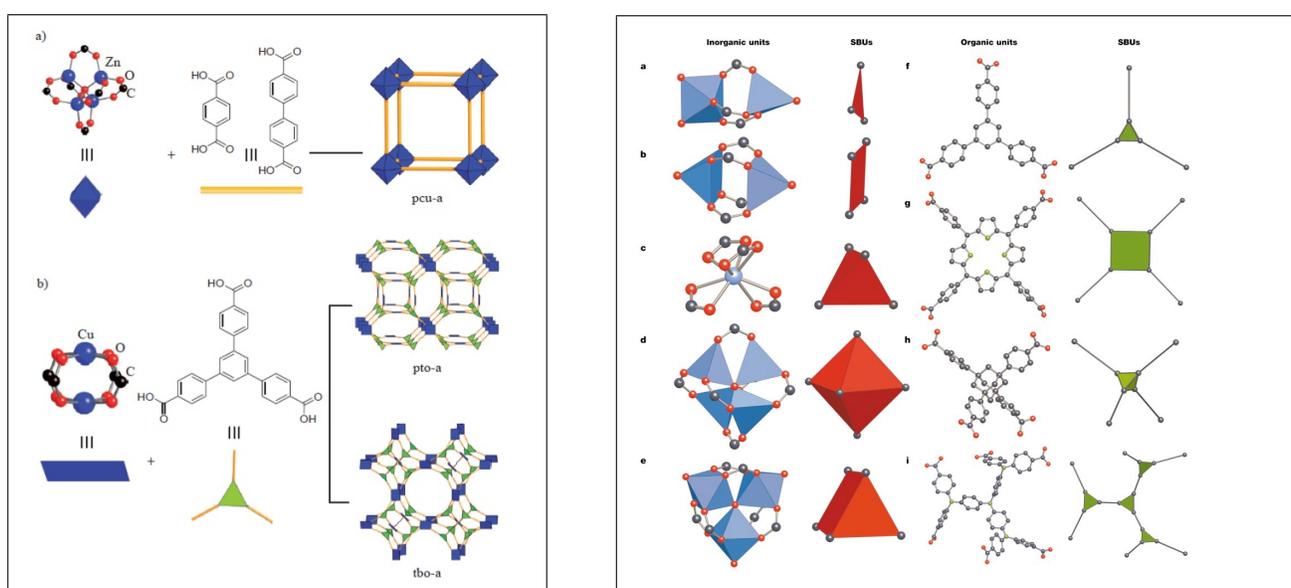
Este diseño controlado para los PCPs se sustenta en dos conceptos muy importantes, el primero es la **química reticular**. Se utiliza el término de química (o síntesis) reticular para referirse a un enfoque lógico para la síntesis de materiales “robustos” con unidades de construcción pre diseñados, con el fin de obtener estructuras extendidas con propiedades específicas. En esencia, la síntesis reticular se puede describir como un proceso donde “bloques de construcción molecular” rígidos, diseñados previamente, son montados en estructuras ordenadas (redes), las cuales han sido determinadas con antelación, y donde los bloques se mantienen unidos a través de enlaces fuertes. Este proceso difiere de la retrosíntesis de compuestos orgánicos, debido a que la integridad estructural y la rigidez de los “bloques de construcción” en la síntesis reticular permanecen inalteradas durante todo el proceso de construcción. Del mismo modo, la síntesis reticular se distingue del ensamblaje supramolecular, porque en el primer caso, los bloques de construcción están unidos por fuertes enlaces en todo el cristal. En la práctica, la síntesis reticular debe comenzar con el conocimiento de la red de destino y la identificación de los elementos necesarios para su montaje [14].

En el caso de los PCPs, los componentes básicos de construcción son por un lado, los ligantes orgánicos, típicamente (aunque no siempre) moléculas aromáticas rígidas, y por otro lado los centros metálicos. El control estructural en los PCPs esta basado en el hecho de que bajo ciertas condiciones de síntesis y combinando los elementos metálicos con los grupos funcionales de los ligantes se pueden generar diferentes clusters con una determinada geometría y conectividad [15].

Estos agregados, forman las **unidades de construcción secundaria (SBU por sus siglas en inglés)**, las cuales son el otro concepto bajo el cual se sustenta el diseño controlado de los PCPs. Las SBUs son figuras geométricas simples que representan no sólo a los metales que conforman el agregado sino también los grupos funcionales que dan forma al material. Así, mediante la unión de

estas SBUs a través de los ligantes orgánicos, se pueden generar redes con distintas características estructurales y topológicas, dependiendo de la geometría, del grado de conectividad de la SBU y del ligando orgánico. La consideración de los atributos geométricos y químicos de las SBUs y los ligantes puede llevar a la predicción de la topología estructural, y a su vez al diseño y la síntesis de estructuras robustas con alta porosidad.

Dentro del contexto de la química reticular, el concepto de unidades de construcción secundaria (SBU) ha servido como un concepto organizador para la clasificación de las estructuras de los Polímeros de Coordinación Porosos de acuerdo a su topología. Todo lo anterior deja de relieve que las SBU son esenciales para el diseño de las PCPs y el logro de redes robustas.



(a) Representación del principio de la química reticular aplicada a la síntesis de PCPs. (Imagen tomada de [15])

(b) Ejemplos de SBUs en PCPs. (Imagen tomada de [16])

Figura 8: Química reticular y el concepto de las SBUs

Un aspecto importante a destacar es que la modificación en el tamaño de los ligantes orgánicos no influyen en las características de la SBU, con lo que un mismo tipo de red puede generarse con ligantes que son equivalentes en cuanto al grado de conectividad pero que difieren en cuanto a su longitud u otra característica. Cuando esto es posible se crea una serie llamada “isoreticular” (IRMOFs), con lo cual se pueden generar estructuras con las mismas características geométricas pero con diferencias en el tamaño de poro o su funcionalidad y, consecuentemente, en la superficie específica y las propiedades de adsorción [17].

Por último, al diseñar un PCP, se deben considerar los siguientes puntos: **1)** es imposible sintetizar compuestos que tengan en su interior espacio, debido a que esto en la naturaleza no puede ocurrir. En otras palabras, los poros siempre estarán llenos con algún tipo de “moléculas huésped”. Por lo tanto, es muy importante seleccionar moléculas adecuadas de acuerdo al tamaño de poro que se desea en el material, además estas moléculas deben de ser volátiles o canjeables, **2)** enlazadores grandes que extienden la distancia entre nodos (conectores) de una red, a menudo se utilizan para la preparación de poros más grandes, sin embargo, esto puede llegar a provocar el fenómeno de la interpenetración que puede no ser deseado [11].

## 3.2 Síntesis

La síntesis de los Polímeros de Coordinación Porosos de manera sencilla, consiste en la reacción entre los iones o cúmulos metálicos y los ligantes orgánicos, lo cual conduce a la formación inicial de núcleos del PCP, seguido del proceso de crecimiento de los cristales resultantes de la formación de enlaces de coordinación adicionales en la superficie de los núcleos [8]. Al realizar la síntesis, el objetivo principal es establecer las condiciones que conducen a la definición de los bloques de construcción inorgánicos sin descomponer a los ligantes orgánicos. Al mismo tiempo, la cinética de cristalización debe ser apropiada para permitir la nucleación y el crecimiento de la fase deseada [18].

Durante la síntesis de un PCP, factores como la concentración de la disolución, el pH, la polaridad y tamaño de las moléculas del disolvente o la temperatura pueden influir en la cristalinidad del material resultante, en el rendimiento de la reacción e incluso, en la formación de una fase determinada.

A lo largo de los años, se han desarrollado diferentes métodos para lograr la síntesis de estos materiales, a continuación se da una descripción de los principales:

- **Métodos Solvotermales/Hidrotermales:** La reacción solvotermal se lleva a cabo en recipientes cerrados bajo presión autógena por encima del punto de ebullición del disolvente. En la mayoría de los casos se usan disolventes orgánicos. Los disolventes más comúnmente utilizados son dimetilformamida, formamida dietílico, acetonitrilo, acetona, etanol, metanol, etc., también se han utilizado mezclas de disolventes. Las reacciones solvotermales se pueden llevar a cabo en diferentes intervalos de temperatura, lo cual depende de la reacción. En general, los viales de vidrio se usan para las reacciones de temperatura más baja, mientras que las

reacciones realizadas a temperaturas superiores a 400 K requieren autoclaves de teflón. Este método tiene una duración que va desde horas hasta días [19].

- **Método de Evaporación Lenta:** El método de evaporación lenta es un método convencional para preparar PCPs, que en su mayoría no necesita ninguna fuente de energía externa. Aunque este método se prefiere a veces debido a que es un proceso a temperatura ambiente, su principal desventaja es que se requiere más tiempo en comparación con otros métodos convencionales bien conocidos. En el método de evaporación lenta, una solución de los materiales de partida se concentra por evaporación lenta del disolvente a una temperatura fija, sobre todo a temperatura ambiente. En ocasiones, el proceso consiste en una mezcla de disolventes, que puede aumentar la solubilidad de los reactivos y que puede hacer el proceso más rápido por la evaporación de disolventes de bajo punto de ebullición [19].
- **Síntesis Asistida por Microondas:** La síntesis asistida por microondas proporciona un método muy rápido para la síntesis de PCPs. En este método se calienta a la solución con microondas por un período de alrededor de una hora para producir cristales de tamaño nanométrico. La calidad de los cristales obtenidos en este tipo de procesos son muy similares a los producidos por los métodos solvotermales, pero la síntesis es mucho más rápida [19].
- **Síntesis Electroquímica:** En la síntesis electroquímica, los iones metálicos se introducen continuamente a través de una disolución anódica al medio de reacción, que contiene las moléculas de enlace disueltas y una sal conductora. La deposición de metal sobre el cátodo se evita mediante el uso de disolventes próticos, pero en el proceso se forma  $H_2$ . Otra opción es el uso de compuestos tales como acrilonitrilo, acrílico o ésteres de ácido maleico que se reducen preferentemente. Entre sus ventajas, está la posibilidad de ejecutar un proceso continuo y así obtener un mayor contenido de sólidos en comparación con otras reacciones [18].
- **Síntesis Mecanoquímica:** La síntesis mecánica es un método exento de disolvente. En este proceso se produce una reacción química mediante la aplicación de una fuerza mecánica, la cual al romper enlaces intermoleculares, produce el cambio químico. Para ello se utiliza un molino de bolas donde se realiza la molienda de los precursores iniciales. Este tipo de métodos tienen la ventaja de ser simples, económicos y respetuosos del medio ambiente [19].
- **Síntesis Sonoquímica:** En el método sonoquímico las moléculas se someten a un cambio químico debido a la aplicación de radiación ultrasónica que va de los 20 kHz a los 10 MHz. En

éste el ultrasonido induce cambios físicos o químicos debido a un proceso de cavitación, éste implica la formación, el crecimiento y colapso instantáneo de burbujas en un líquido, lo que crea puntos calientes locales de un corto tiempo de vida con alta temperatura y presión. Las condiciones extremas pueden promover reacciones químicas, llevando a la formación inmediata de núcleos de cristalización. Los métodos sonoquímicos pueden generar centros de nucleación homogénea y una considerable reducción del tiempo de cristalización en comparación con otros [19].

### 3.3 Activación

Como se dejó ver en la clasificación propuesta por Kitagawa donde las PCPs se clasifican por generaciones, cuando estos materiales se sintetizan, de manera general cuentan con “moléculas huésped” (provenientes de los disolventes u otras especies utilizadas durante la síntesis) en el interior de sus poros. **La activación** es el paso final para que un PCP pueda exhibir porosidad permanente, este proceso consiste en la remoción de las “moléculas huésped” de los poros sin comprometer la estructura del material [20].

Durante el proceso de activación pueden surgir fuerzas capilares significativas, y por lo tanto tensión superficial, lo que a su vez puede producir total o parcialmente el colapso de la estructura. En muchos casos, las áreas superficiales y volúmenes de poros medidos experimentalmente son significativamente menores que los predichos a partir de simulaciones, a menudo una activación incompleta es la causa que se utiliza para explicar este tipo de resultados [20].

Existen cuatro métodos que han demostrado lograr una activación correcta de los PCPs, estos son.

- **Activación convencional:** En este tipo de activación, se elimina el disolvente o/y otro tipo de “molécula huésped” simplemente con un tratamiento de calor y vacío. Este tipo de proceso se usa también en materiales como zeolitas y carbones activados. Sin embargo, en algunos PCPs la activación convencional no ha funcionado de manera adecuada, esto se debe a que las fuerzas de capilaridad y tensión superficial que aparecen en el proceso no pueden ser compensados por la fuerza de los enlaces de coordinación de estos materiales [20].
- **Activación por intercambio de disolvente:** En este método de activación se realiza el intercambio de un disolvente con punto de ebullición elevado, el cual se utiliza en la síntesis,

a uno con un punto de ebullición más bajo. A continuación se realiza una activación suave al vacío. Esto se debe a que un disolvente con punto de ebullición más bajo presenta interacciones intermoleculares más débiles, lo cual conlleva a que se minimicen tanto las fuerzas capilares como la tensión superficial durante el proceso de activación [20].

- **Activación por dióxido de carbono súper crítico (scCO<sub>2</sub>):** La activación con scCO<sub>2</sub> ha resultado ser una atractiva propuesta debido a que es menos tóxica para la naturaleza y a que tiene un costo competitivo. La activación por dióxido de carbono súper crítico se basa en el método de intercambio de disolvente convencional, debido a que disolventes tales como EtOH (u otros miscibles en CO<sub>2</sub> líquido y que además sean compatibles con el instrumento) son intercambiados por CO<sub>2</sub> líquido a alta presión (es decir, mayor a 73 atm) en el transcurso de horas. A continuación, la muestra se pone encima de la temperatura supercrítica del CO<sub>2</sub> (es decir, 31 °C); obteniendo como resultado una red ocupada por scCO<sub>2</sub>. Finalmente, la muestra se ventila lentamente mientras se mantiene la temperatura por encima del punto crítico [20].
- **Activación por Liofilización:** La activación por liofilización es una técnica donde el PCP debe intercambiarse y dejarse en solventes orgánicos, por ejemplo, benceno. La muestra se debe congelar a 0 °C y volver a la temperatura ambiente varias veces. Tras el ciclo de congelación final, la muestra se coloca bajo vacío a una temperatura y presión por debajo del punto triple del disolvente. Por último, la muestra se calienta a presión reducida, provocando la sublimación del benceno (es decir, una transición directa de fase sólida a gas), evitando la transición de fase de líquido a gas y sus fuerzas capilares asociadas [20].



## 4. Captura de CO<sub>2</sub> en Polímeros de Coordinación Porosos

Una de las aplicaciones para la cual han resultado especialmente atractivos los PCPs es la captura de dióxido de carbono. En particular, en este trabajo, la atención se centra en la captura de CO<sub>2</sub> en estos materiales bajo condiciones de post-combustión. Por lo que en este capítulo se describen algunos de los aspectos más importantes respecto a la captura de CO<sub>2</sub> en polímeros de coordinación porosos.

En los últimos años se han logrado grandes avances en la investigación de los Polímeros de Coordinación Porosos como posibles nuevos adsorbentes sólidos para ser utilizados dentro de los sistemas de captura de dióxido de carbono. De hecho, al considerar las posibilidades de creación de nuevos materiales adecuados para aplicaciones de este tipo, el alto grado de control sobre las características estructurales y químicas de los PCPs es particularmente prometedor para la optimización de sus propiedades, no sólo para el tipo de captura de CO<sub>2</sub> en que vaya a ser realizado, sino también para la composición específica del gas de combustión del proceso en el cual se usará [5]. Con ello se espera que la determinación correcta en las características del material resulte en una mejora considerable en el rendimiento del adsorbente en comparación con las tecnologías actuales.

La capacidad de adsorción es un parámetro crítico en la evaluación de los polímeros de coordinación porosos para la captura de CO<sub>2</sub>. Respecto a esto se deben considerar tanto la adsorción gravimétrica como a la adsorción volumétrica. La adsorción gravimétrica hace referencia a la cantidad de dióxido de carbono adsorbido dentro de una unidad de masa del material, haciendo de este parámetro la referencia para determinar la masa del PCP requerida para formar el “lecho” adsorbente. La capacidad volumétrica se refiere a qué tan densamente el CO<sub>2</sub> puede ser almacenado dentro del material y es un parámetro igualmente crucial, puesto que tiene una influencia significativa en el volumen del “lecho” adsorbente. Además, ambos parámetros tienen un papel

importante en la determinación de la energía necesaria para la regeneración de los materiales y la desorción del CO<sub>2</sub> capturado [5].

Así pues, las altas áreas superficiales internas de los PCPs proporcionan una oportunidad para que grandes capacidades de adsorción de CO<sub>2</sub> puedan ser alcanzadas [5]. Además, debido a su estructura y a que estos materiales muestran la ausencia de volumen muerto, se hace posible aumentar el almacenamiento volumétrico por encima de los niveles previamente conocidos. Este efecto puede ser muy pronunciado y depende del tipo, temperatura y presión del gas, así como del PCP específico que se utilice [21].

Por otro lado, como se mencionó en la introducción de este trabajo, en aplicaciones de captura de dióxido de carbono, una alta selectividad hacia el CO<sub>2</sub> respecto a los otros componentes de la mezcla de gases es esencial. Esta selectividad se puede originar a partir de dos mecanismos principales.

- **Separación Cinética:** Selectividad basada en tamaño, un polímero de coordinación poroso con tamaño de poro pequeño puede permitir que sólo las moléculas de hasta un cierto diámetro cinético<sup>8</sup> se difundan en los poros, lo que permite que las moléculas puedan ser separadas basándose en el tamaño de su diámetro cinético [5].

Al utilizar este tipo de selectividad, se tiene que, por ejemplo, para realizar separación de gases como CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, los diámetros cinéticos relativamente similares de las moléculas (ver Tabla 3) requeriría materiales que para operar en un mecanismo de tamaño selectivo, posean poros muy pequeños, lo cual puede limitar la difusión de los gases a través del material. Mientras que algunos PCPs exhiben aberturas de poro en este régimen de tamaño, casi todos los materiales que presentan áreas superficiales altas y capacidades de adsorción de CO<sub>2</sub> grandes, poseen aberturas de poros que son significativamente mayores que el tamaño de las moléculas. Por lo que, la mayoría de los estudios en polímeros de coordinación porosos se basan en la separación de las moléculas en base a fenómenos de adsorción [5].

- **Separación Termodinámica:** La selectividad por adsorción se debe a la diferencia en la afinidad de los diversos componentes de la mezcla de gas para ser adsorbidos en la superficie de los poros. La selectividad por adsorción en los PCPs se da principalmente por el mecanismo

---

<sup>8</sup>El diámetro cinético es una medida aplicada a átomos y moléculas que expresa la probabilidad de que una molécula en un gas chocará con otra molécula. Es una indicación del tamaño de la molécula como blanco. Está relacionado con la trayectoria libre media de las moléculas en un gas. La trayectoria libre media es la distancia media a la que una partícula viajará sin colisión.

Molécula	Diámetro Cinético (Å)	Polarizabilidad 10 <sup>25</sup> cm <sup>-3</sup>	Momento Dipolar 10 <sup>-19</sup> esu <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	Momento cuadrupolar 10 <sup>-27</sup> esu <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub>	2.89	8.04	0	6.62
N <sub>2</sub>	3.64	17.4	0	15.2
O <sub>2</sub>	3.46	15.8	0	3.9
CO	3.76	19.5	1.10	25.0
NO	3.49	17.0	1.59	-
H <sub>2</sub> O	2.65	14.5	18.5	-
H <sub>2</sub> S	3.60	37.8	9.78	-
CO <sub>2</sub>	3.30	29.1	0	43.0
NO <sub>2</sub>	-	30.2	0	-

Tabla 3: Parámetros Físicos de Gases Relevantes en Procesos de Captura de CO<sub>2</sub>. (Datos obtenidos de [5])

de fisisorción o adsorción física, en este caso la separación se basa en que las moléculas de gas tienen diferentes propiedades físicas, tales como la polarizabilidad, el momento dipolar o cuadrupolar, resultando en una entalpía más alta de adsorción de ciertas moléculas sobre otras. Por ejemplo, para la separación de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> relevante para la captura de CO<sub>2</sub> en procesos de post-combustión, la más alta polarizabilidad (CO<sub>2</sub>, 29,1X10<sup>-25</sup>cm<sup>3</sup>; N<sub>2</sub>, 17,4X10<sup>-25</sup>cm<sup>3</sup>) y el mayor momento cuadrupolar (CO<sub>2</sub>, 13,4X10<sup>-40</sup>C m<sup>2</sup>; N<sub>2</sub>, 4,7X10<sup>-40</sup>C m<sup>2</sup>) del CO<sub>2</sub> en comparación con el N<sub>2</sub> hacen que surja una mayor afinidad de la superficie del material hacia el CO<sub>2</sub> [5]. La selectividad de adsorción puede surgir también debido a reacciones químicas entre ciertos componentes de la mezcla del gas y superficies funcionalizadas del polímero de coordinación poroso. Es decir, los PCPs pueden contar con grupos funcionales que “reconozcan” a ciertas moléculas en base a qué tan propensas son en participar en la química específica que pueda dar lugar a selectividades más altas que las obtenidas a partir de mecanismos puramente de fisisorción. Por ejemplo, en el caso de la separación CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Si la superficie del poro tiene la presencia de un grupo funcional amino, la interacción del CO<sub>2</sub> con el grupo funcional, puede dar lugar a un enlace C-N como se observa en las soluciones acuosas de amina, lo que resulta en una adsorción altamente selectiva del CO<sub>2</sub> sobre el N<sub>2</sub> [5].

La combustión de carbón en aire genera gas de combustión con una concentración de CO<sub>2</sub> relativamente baja (15-16 %), mientras que la mayor parte del efluente se compone de N<sub>2</sub> y otros

componentes menores como se mencionó en la introducción de este texto, además la corriente de gas se libera a una presión total de aproximadamente 1 bar. Entonces, un adsorbente ideal para capturar el dióxido de carbono de los gases de combustión en un proceso de post-combustión deberá exhibir una alta selectividad para CO<sub>2</sub> sobre los otros componentes del gases de combustión y capacidades de adsorción de CO<sub>2</sub> gravimétricos y volumétricos altos, entre otras características [5].

Muchos estudios que implican la síntesis y evaluación de polímeros de coordinación porosos para aplicaciones de captura de CO<sub>2</sub> en condiciones de post-combustión se centran exclusivamente en el rendimiento de separación de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> del material, dejando de lado otros aspectos importantes en gases de combustión reales. Aunque el CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> componen alrededor del 90 % de la composición de los gases de combustión, la comprensión de los efectos de los gases presentes en el 10 % restante es fundamental para la correcta evaluación de cualquier material para su uso en un proceso de captura de dióxido de carbono [5].

Sí bien el reto principal de la captura de dióxido de carbono es la separación de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, el estudio detallado de los PCPs para la captura de CO<sub>2</sub> en condiciones de post-combustión debe tener en cuenta el hecho de que los gases de combustión están saturados con H<sub>2</sub>O (5-7 % en volumen). Dado que deshidratación parcial del efluente puede ser posible, secar el gas de combustión completamente antes de la extracción del dióxido de carbono es costoso y probablemente no es factible en procesos a gran escala. Como tal los adsorbentes usados en la captura de CO<sub>2</sub> del gas de combustión deben ser estables en presencia de al menos algo de vapor de agua. En la evaluación de los PCPs para aplicaciones en procesos de captura de dióxido de carbono en condiciones post-combustión, es importante tener en cuenta no sólo la estabilidad de la estructura para el vapor de agua sino también el efecto del vapor de agua en la captura de CO<sub>2</sub> [5].

En un polímero de coordinación poroso, el enlace metal-ligante es típicamente el punto más débil en lo que se refiere a la estabilidad frente al agua, la hidrólisis que podría presentarse puede conducir al desplazamiento de los ligantes y llevar al colapso de la estructura del PCP. Esto se observó por primera vez en el MOF-5, que es sensible al agua y el cual comienza a perder cristalinidad tras una breve exposición a pequeñas cantidades de humedad [5].

Una reacción de hidrólisis sólo puede progresar si se produce uno de los dos siguientes eventos:

- Si la molécula de agua llega lo suficientemente cerca del centro metálico como para permitir la interacción de la densidad electrónica del agua (nucleófilo) y del metal (electrófilo) [22].
- Si la interacción energética es lo suficientemente grande para superar la barrera de la energía

de activación [22].

A este respecto han surgido diferentes esfuerzos para lograr que los PCPs sean más estables en presencia del agua, por ejemplo, se encontró que la fuerza de los enlaces metal-oxígeno en la red se puede correlacionar con la resistencia a la hidrólisis, es decir, enlaces metal-oxígeno fuertes imparten una mayor estabilidad hidrotérmica en el material [5]. Otro estudio encontró que una clave para poder obtener un PCP termodinámicamente estable es tener un clúster metálico inerte, esto provoca que no haya una reacción de hidrólisis. Se pudo apreciar que el oxígeno del agua actúa como nucleófilo, mientras que los centros metálicos en los PCPs actúan como electrófilos. Si el centro metálico no es lo suficientemente inerte, el oxígeno en el H<sub>2</sub>O se puede coordinar con el centro metálico y distorsionar o destruir la red cristalina [22].

El grupo de Long *et al.* observó que una gran basicidad en los ligantes puede formar enlaces metal-ligante más fuertes y por lo tanto materiales más resistentes químicamente. La fuerza del enlace metal ligante puede predecirse mediante los valores del pKa de los ligantes. Estos están asociados con la desprotonación de los ligantes. Ejemplos de ello son el pirazol (pKa = 14.4), el cual es un ligante con excelente estabilidad, por otro lado, el imidazol (pKa = 10.0) y el triazol (pKa = 9.3) cuentan con una estabilidad intermedia, mientras que el tetrazol (pKa = 4.6) es el menos estable.

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

Si bien, las propiedades de los ligantes y los metales por separado pueden proporcionar información útil para la estabilidad de la estructura química resultante, es importante considerar las aportación que tienen en conjunto. Factores como el traslape entre el ligante y el metal deben ser considerados en la formación específica de la geometría de coordinación, la cual tiene también influencia en la estabilidad de la estructura [22].

Mientras que la energía libre de una reacción de hidrólisis gobierna la estabilidad termodinámica de un PCP, la estabilidad cinética se basa en una barrera que se forma gracias a una energía de activación suficientemente alta. La energía de activación de una reacción depende no sólo de los productos y de los reactivos, también de la vía de reacción y de transición de los estados específicos implicados. La presencia de factores cinéticos tales como la hidrofobicidad y los factores estéricos

pueden aumentar la energía de activación para la hidrólisis y hacer que la estructura sea estable bajo condiciones de humedad [22]. Un gran número de artículos han reportado mejoras en la estabilidad de materiales al incorporar grupos hidrofóbicos fluorados y grupos alquilo. Esto incrementa la hidrofobicidad debido a dos mecanismos. En el primero, el poro hidrofóbico puede prevenir que el agua sea adsorbida por los poros, mientras que en el segundo, el agua puede ser adsorbida, pero el ligante no permite la interacción del centro metálico con el agua.

Incluso si las moléculas de agua pueden acercarse lo suficiente al centro del metal, la presencia de factores estéricos puede reducir la cinética de la reacción, proporcionando una barrera de energía de activación significativa de superar. En los ligantes de carboxilato, un alto número de coordinación ayuda a estabilizar al polímero de coordinación<sup>9</sup>. Por otro lado, un ligante bidentado que se coordina a diferentes metales, puede ayudar a la estabilización del PCP.

Otro factor que puede generar mayor estabilidad en estas estructuras es que los números de coordinación en los metales sean altos, ya que esto crea un efecto de desplazamiento que previene la formación de grupos de agua cerca del centro metálico [22]. Otras propiedades del ligante también pueden desempeñar un papel importante en el cambio de la barrera energética para las reacciones de hidrólisis, un ejemplo son los efectos de rotación del ligante.

Si bien han existido varias investigaciones sobre la estabilidad de los polímeros de coordinación porosos en agua líquida, en realidad existen pocos respecto a diferentes niveles de humedad y temperatura. Se debe tener en cuenta que debido a la temperatura y composición de los gases de combustión, la estabilidad al vapor de agua (en lugar de agua líquida) es más relevante para aplicaciones de captura de CO<sub>2</sub>. Aunque varios estudios han informado de las isotermas de adsorción de agua para diversos PCPs, la mayoría no evalúa rigurosamente la estabilidad de la estructura a la exposición repetida al vapor de agua. Además de la estabilidad estructural y química de los polímeros de coordinación en presencia de vapor de agua, la evaluación de cualquier nuevo compuesto para su uso en un proceso de captura de CO<sub>2</sub> en condiciones de post-combustión también requiere el conocimiento del impacto del agua sobre el rendimiento en la captura [5].

---

<sup>9</sup>un ejemplo de ello es el MOF UiO-66, el cual es muy estable incluso después de adsorber grandes cantidades de agua gracias al alto número de coordinación que tiene el Zr(IV)

Otras características que son deseables en los polímeros de coordinación porosos para ser implementados en la captura de CO<sub>2</sub> tanto en condiciones de postcombustión como en otros procesos son:

- Una buena estabilidad mecánica, esta permitiría que el PCP sea pulverizado en partículas finas que sean muy densas y con ello se puede maximizar la capacidad volumétrica del material [23].
- El polímero de coordinación debe ser sintetizado fácilmente a gran escala y con bajo costo.
- El PCP debe ser capaz de ser regenerado con una entrada de energía adicional mínima. Con el fin de reducir al mínimo el desperdicio de energía, un equilibrio debe lograrse entre una adsorción eficiente y una fácil desorción.
- El polímero de coordinación debe contar con una buena conductividad térmica, ya que, cuando están densamente empaquetados, como en un sistema de lecho, el CO<sub>2</sub> debe ser capaz de ir fácilmente del proceso de adsorción al de desorción con estímulos apropiados, tales como la temperatura o la oscilación en la presión. Si se utiliza calor para regenerar a los PCPs como en la mayoría de los casos, una buena conductividad térmica del material es una necesidad.

## 4.1 Captura de CO<sub>2</sub> en PCPs en Presencia de Agua

Como se mencionó anteriormente, la implementación a gran escala de los PCPs para la captura de CO<sub>2</sub> también requiere inevitablemente la consideración de una serie de otros aspectos además de las propiedades de adsorción de los materiales. El rendimiento de los materiales debe ser evaluado en el contexto de los modelos de procesos de ingeniería que toman los parámetros de rendimiento, tales como la capacidad de trabajo y la selectividad, como entrada para permitir condiciones de trabajo optimizados para cada material [5]. Aunado a esto, un análisis del comportamiento del material debe ser realizado en condiciones lo más cercanas, dentro de lo posible, al escenario en el cual van a ser implementados. Es por ello que en la captura de CO<sub>2</sub> en condiciones de postcombustión, además de analizar la estabilidad que la estructura pueda o no tener frente al agua, se debe considerar el efecto, ya sea negativo o positivo, que la presencia del vapor de agua tiene durante la captura del CO<sub>2</sub>.

Se ha podido apreciar que en la mayoría de los casos, el agua tiene un efecto negativo sobre la cantidad de dióxido de carbono que puede ser absorbido por el PCP, además en la mayoría de los casos esta tendencia aumenta al aumentar la cantidad de agua presente en el proceso. Esto se debe a las propiedades electromagnéticas<sup>10</sup> del CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, ya que estos ocasionan que entren en competencia por los sitios de adsorción más favorables en la superficie del material. Debido a que después del proceso de activación, los centros metálicos pierden moléculas de disolvente coordinadas y, por lo tanto, existen posiciones de coordinación libres, estos sitios favorecen a compuestos con momentos multipolares más altos [22]. La existencia de sitios abiertos en el metal de los PCPs son un punto importante para la captura,

Llewellyn y colaboradores investigaron la adsorción de CO<sub>2</sub> en algunos PCPs para ciertas humedades relativas de vapor de agua. Algunos de los resultados en sus investigaciones son: El PCP conocido como HKUST-1 no mostró una disminución en la captura de CO<sub>2</sub> en la presencia de vapor de agua, mientras que el polímero de coordinación UiO-66 no mostró mejora en presencia de agua, por otro lado el MIL-100(Fe) mostró un incremento en presencia de vapor de agua con una ganancia de 10.5 % en peso a una humedad relativa de 40 %.

Por último, tanto en el trabajo de Peralta *et. al* [24] como en el de González *et. al* [25], realizados en el IIM-UNAM, se demostró que los PCPs conocido como InOF-1 y NOTT-400, respectivamente, muestran un incremento en la captura de dióxido de carbono en condiciones de humedad relativa respecto a la captura en condiciones anhidras.

---

<sup>10</sup>Momentos cuadropolares y dipolares

## 5. MIL-53(AI) y NH<sub>2</sub>-MIL-53(AI)

La familia MIL-n (MIL = Materiales de Institut Lavoisier) esta construida por la combinaci3n de grupos met3licos simples unidos con la ayuda de una serie de carboxilatos org3nicos[26]. Estos PCPs fueron derivados usando cationes trivalentes, tales como vanadio (III), cromo (III) y hierro (III); y su variedad se extendi3 con el uso de elementos del grupo *p*, tales como el aluminio (III), galio (III) o indio (III). Tienen ciertas semejanzas en topolog3a a las zeolitas, pero difieren en la qu3mica de superficie, densidad y tama1os de poro. Dentro de las estructuras del tipo MIL que resultan m3s representativas se encuentran las de la serie MIL-53, 3D-[M( $\mu_4$ -bdc)( $\mu$ -OH)], donde M=Al-, Cr-, Fe-, Ga, In, Sc- [27]. La serie MIL-53 se construye a partir SBUs en forma de octaedros de MO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> (M=Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup>, Sc<sup>3+</sup>), que se componen de un centro met3lico conectado a cuatro 3tomos de ox3geno de cuatro diferentes ligantes de 1,4-bencenodicarboxilato(BDC)(tereftalato), y dos 3tomos de ox3geno de los grupos hidroxilo (Figura 9 (a)). Estos 3tomos de ox3geno del grupo hidroxilo unen los SBUs a trav3s de esquinas compartidas para formar una cadena infinita a lo largo del eje cristalogr3fico *c* (Figura 9 (b)), estas cadenas est3n interconectadas por los ligantes BDC, creando canales unidimensionales en forma de rombo (Figura 9 (c)) [28, 29].

La serie MIL-53 pertenece a una clase especial de PCPs capaces de alterar de forma reversible su estructura. Esto da lugar a fen3menos tales como el *breathing effect* y el *gate opening*, donde los poros del material se abren o se contraen. S3lo un n3mero limitado de PCPs muestran este comportamiento extraordinario, donde los par3metros de celda pueden variar dr3sticamente, mientras que el material mantiene su cristalinidad [30]. Esto se pone de manifiesto cuando un est3mulo externo se aplica, por ejemplo, presi3n mec3nica, cambio de temperatura, exposici3n a un gas o l3quido, o por la interacci3n de “mol3culas hu3sped” con las paredes de los poros. En particular, el fen3meno llamado *breathing effect*, se inform3 por primera vez por Zhou *et al.* [31], para la estructura altamente estable MIL-53(Cr) [32]. Cabe destacar que la flexibilidad estructural reversible de estos materiales depende en gran medida del componente met3lico, el tama1o y la funcionalidad de la mol3culas de

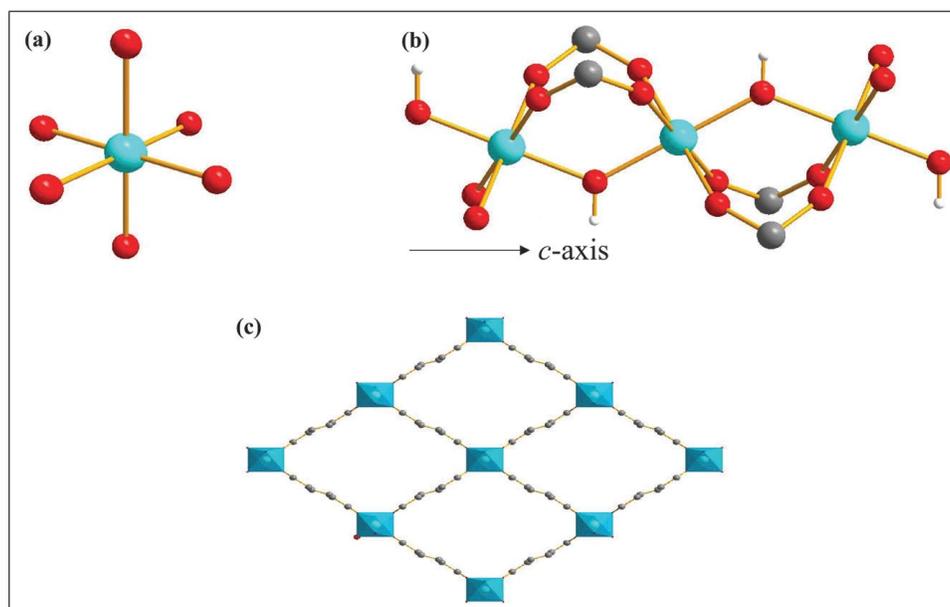


Figura 9: En (a) se muestra el octaedro  $\text{MO}_4(\text{OH})_2$  que forma la SBU de los materiales MIL-53, en (b) se puede apreciar la cadena formada por los SBUs en el eje cristalográfico  $c$ , y en (c) las cadenas se interconectan mediante los ligantes BDC para formar los canales unidimensionales en forma de rombo. Rojo:oxígeno, gris:carbón, blanco:hidrógeno y azul:centros metálicos. (Imagen obtenida de [29])

enlace, así como de la temperatura, la presión, y la naturaleza de las moléculas huésped [33].

En particular, en este trabajo se ha utilizado el PCP MIL-53(Al) y una versión funcionalizada del mismo, a decir, el material NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al). Ambos materiales presentan el breathing effect y por lo tanto pueden presentar estructuras cristalográficas distintas, una con un tamaño de poro pequeño, y otra con poros más grandes y abiertos; estas estructuras se denominan de poro reducido ( $\text{np}^{11}$ ) y de poro grande ( $\text{lp}^{12}$ ) [34]. Como se mencionó, este efecto y el cómo altera la estructura depende críticamente tanto del metal en los puntos nodales, como de la funcionalización de las moléculas de enlace [30]. Especialmente, el grupo hidroxilo de la serie MIL-53 juega un papel importante durante la transición estructural [35].

El PCP MIL-53(Al) o aluminio-benzenodicarboxilato  $\text{Al}(\text{OH})(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)$ , se sintetiza a partir de una mezcla acuosa de nitrato de aluminio y ácido 1,4-benzenodicarboxílico (BDC) de donde se obtiene una red tridimensional que contiene en un principio, dentro de los poros, BDC que no reaccionó[36]. Su estructura tridimensional esta construida por cadenas infinitas de octaedros de

<sup>11</sup>Narrow pore

<sup>12</sup>Large pore

AlO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> que comparten esquinas. Las cadenas están vinculadas entre sí a través de las moléculas de BDC, creando así túneles en una dimensión con forma de rombo, figura 10 [36, 37].

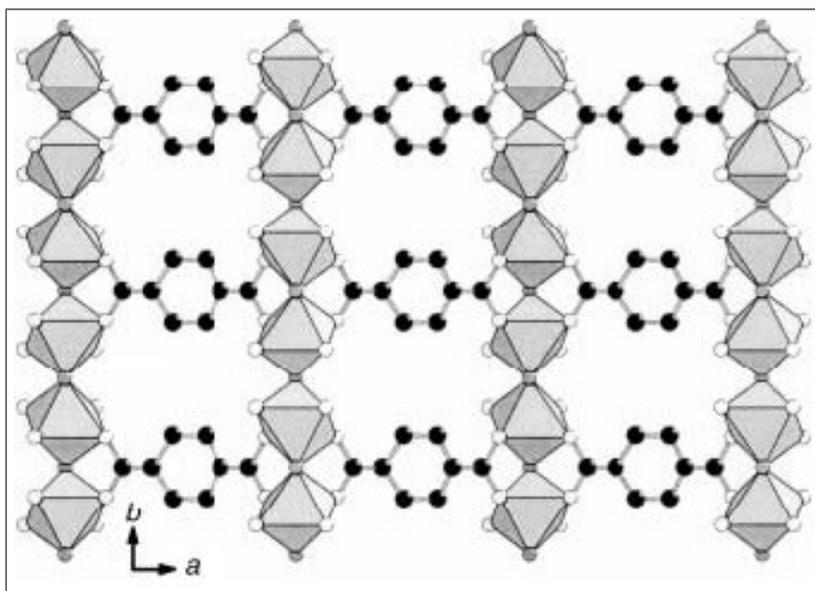


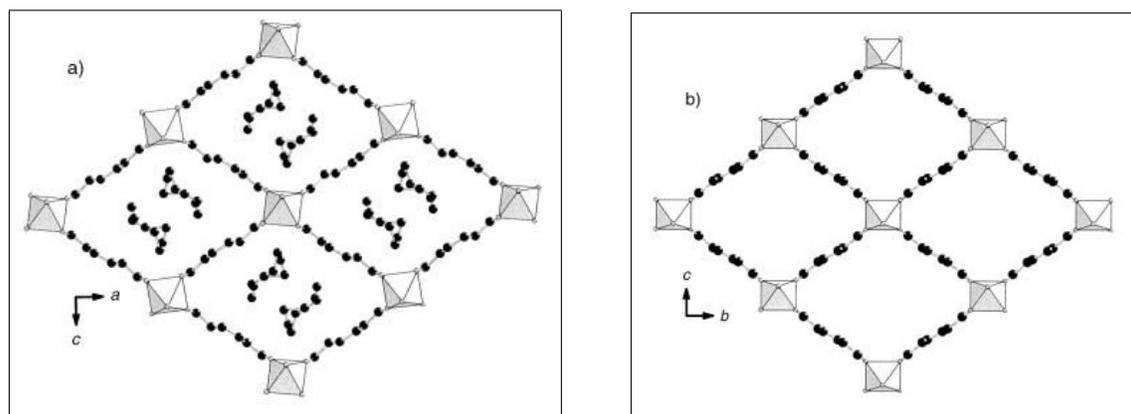
Figura 10: Estructura del PCP MIL-53(Al), las esferas grises indican los grupos hidroxilos que unen a los átomos de aluminio. (Imagen obtenida de [37])

La evacuación de las moléculas de 1,4-benzenodicarboxilato que se encuentran atrapados de manera desordenada dentro de sus poros, puede realizarse por calentamiento a una temperatura de entre 300 y 320 °C obteniendo poros vacíos con un diámetro de 8.5 Å y con un área superficial BET de aproximadamente 1100 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> [36].

Una característica notable del material MIL-53(Al) es su notable estabilidad térmica con respecto a los materiales isoestructurales de vanadio o cromo, que sólo son estables hasta 350 °C, pues el material MIL-53(Al) comienza a descomponerse sólo a 500 °C, esta temperatura de descomposición es bastante inusual para esta clase de sólidos, que son típicamente sólo estables por debajo de 400 °C como los ejemplos antes mencionados [37].

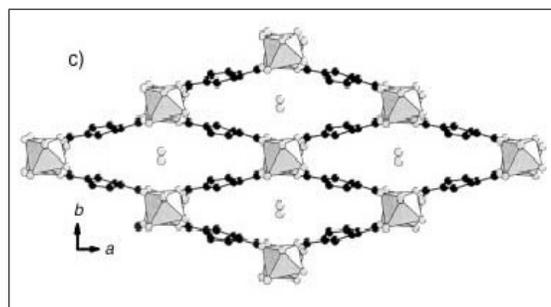
El PCP MIL-53(Al) presenta tres formas cristalinas características con la misma topología (Figura 11). Los dos grupos funcionales carboxilatos de cada anión BDC están vinculados a dos distintos cationes de aluminio adyacentes. Las distancias interatómicas son típicas de enlaces Al-O en un octaedro circundante (Al-O ≈ 1.82 - 2.00 Å) y para C-C, C-O del ligante BDC (C-C ≈ 1.43 - 1.51 Å, C=C ≈ 1.35 - 1.46 Å, y C-O ≈ 1.39 - 1.23 Å). Este modo de conexión genera en la red canales de una dimensión con diferentes tamaños de poro dependiendo de la naturaleza de las moléculas insertadas, siendo éstas, en la mayoría de casos, las responsables de los grandes efectos “respiratorios”.

La tres formas que presenta la estructura MIL-53(Al) dependen del contenido de sus poros. La estructura conocida como MIL-53(Al)<sub>as</sub> (Figura 11 (a)), tiene túneles con dimensiones libres de  $7.3 \times 7.7 \text{ \AA}^2$  que se encuentran ocupados por moléculas desordenadas de BDC en su forma protonada. Tras su expulsión, irreversible, que puede realizarse por calentamiento, se genera la forma MIL-53(Al)<sub>ht</sub> (Figura 11 (b)), que tiene poros vacíos. Las dimensiones del canal para esta forma son  $8.5 \times 8.5 \text{ \AA}^2$ . A pesar del carácter hidrofóbico de las paredes de los canales debido a los anillos aromáticos, la adsorción reversible de una molécula de agua puede ocurrir en los poros de este material y dar lugar a la forma MIL-53(Al)<sub>lt</sub> (Figura 11 (c)) induciendo modificaciones significativas en las dimensiones de los canales llevandolos a los valores de  $2.6 \times 13.6 \text{ \AA}^2$  mediante el establecimiento de un par de enlaces de hidrógeno entre el agua y la parte hidrofílico de la red [37].



(a) Forma MIL-53(Al)<sub>as</sub> donde se pueden apreciar moléculas de BDC de manera desorganizada dentro de sus poros

(b) [Forma MIL-53(Al)<sub>ht</sub> donde se pueden apreciar los poros vacíos en el PCP



(c) [Forma MIL-53(Al)<sub>lt</sub> donde se pueden apreciar moléculas de agua en el interior de sus poros

Figura 11: Diferentes formas adoptadas por el material MIL-53(Al) debido a la interacción del material con el contenido de sus poros (Imagen tomada de [37])

Un patrón de difracción simulado para este material en la forma MIL-53(Al)lt se muestra en la figura 12, este patrón se encuentra en concordancia con otros patrones referidos en la literatura.

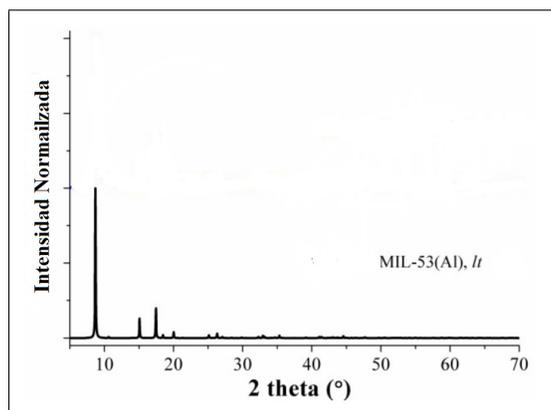


Figura 12: Patrón de difracción simulado para la estructura MIL-53(Al)lt [38].

Un análisis del proceso de hidratación por RMN en estado sólido (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>27</sup>Al) ha indicado claramente que las moléculas de agua atrapadas interactúan con los grupos carboxilo e hidroxilo a través de puentes de hidrógeno, pero no afectan a la especie hidroxilo que puentea a los átomos de aluminio. Los puentes de hidrógeno entre el agua y los átomos de oxígeno de la estructura son los responsables de la contracción de los canales. Las estructuras de las tres formas se han determinado por medio de análisis de difracción de rayos X de polvos. Los datos para MIL-53(Al)as son los siguientes: sistema ortorrómbico, Pnma(no 62.), a=17.129(2), b=6.628(1), c=12.182(1)Å ; para la forma MIL-53(al)ht, se tiene el sistema ortorrómbico, Imma, a=6.608(1), b=16.675(3), c=12.813(2)Å; para la forma MIL-53(Al)lt, el sistema monoclinico, Cc (no.9), a=19.513(2), b=7.612(1), c=6.576(1)Å, β=104.24(1) °[37, 39].

Sí bien la estructura de la MIL-53(Al), contiene partes rígidas, como los anillos aromáticos y, en menor medida, las cadenas de octaedros de Al; es debido a la naturaleza contrastante de los enlaces Al-O y C-O, que la unión entre los octaedros y los grupos carboxilatos es flexible, y el enlazador puede girar alrededor del eje O-O. Por lo tanto, α, el ángulo BDC-Al-BDC, puede variar dentro de un amplio intervalo, desde 70.8° en MIL-53as, a 75.0° en MIL-53ht y 42.6° en MIL-53lt. Además, como se refirió, las cadenas octaédricas cuentan con una rigidez significativa, tienen cierto grado de flexibilidad con varias posibilidades de inclinación, específicamente la variación en el ángulo de Al-OH-Al y la rotación opuesta de dos octaedros consecutivo alrededor del eje de la cadena. Mientras que el primero está sólo ligeramente afectado por el efecto de “respiración” (128.8°, 132.3° y 129.0° para MIL-53(Al)as, -ht y -lt, respectivamente), el ángulo de rotación, que es cero para MIL-53as y -ht,

llega a un valor de 20.3° después de la hidratación (forma MIL-53(Al))<sub>lt</sub> [37]

Cuando el agua entra en la estructura, la rotación alternativa de octaedros de aluminio comienza a ocurrir y se propaga en las cadenas en los lugares en los que el agua se encuentra debido a la creación de puentes de hidrógeno con la estructura. Estos puentes de hidrógeno son también responsables de la contracción de los túneles y de la disminución drástica del ángulo  $\alpha$  de aproximadamente 75° a 42°. A medida que el agua se difunde en los canales (a lo largo del eje *c*) de la estructura, el resultado neto es una “estructura húmeda” promedio en niveles intermedios de hidratación entre completamente seca y completamente hidratada [37].

Estudios de RMN, difracción de rayos X y simulaciones moleculares dan alguna información acerca de la ubicación de las moléculas de agua dentro de los poros. Básicamente, se ha identificado tres “tipos” de agua durante la hidratación de MIL-53: **(i)** El primero implica un puente de hidrógeno entre el átomo de oxígeno de la molécula huésped y el átomo de hidrógeno de los grupos  $\mu_2$ -OH de los octaedros [AlO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>] interconectados por las moléculas de tereftalato, **(ii)** el segundo implica dos puentes de hidrógeno con átomos de hidrógeno de las moléculas huésped y un átomo de oxígeno del ligando BDC, **(iii)** el tercer tipo corresponde a las moléculas de agua con fuertes interacciones huésped-huésped en el centro del canal. Cuando la estructura tiene poros grandes, las interacciones adsorbato-adsorbato prevalecen sobre las interacciones adsorbato-adsorbente mientras que la situación inversa lleva a cabo en formas con poros pequeños [32]. Las moléculas de agua sólo son adsorbidas en la superficie por interacciones de enlace de hidrógeno. Además, la afinidad de adsorción depende de la naturaleza tanto del centro metálico como del ligante orgánico. Por otro lado, la adsorción de agua induce una contracción en el MIL-53(Al) e incluso cuando el agua es fisisorbida<sup>13</sup> el proceso de adsorción y desorción no siempre es reversible. Sin embargo, se ha podido observar un ciclo de histéresis grande en la isoterma de adsorción-desorción para el MIL-53 [32].

Cabe destacar que este comportamiento no se da únicamente en presencia de moléculas de agua dentro de los poros, otras moléculas con momentos polares significativos pueden inducir en el material un comportamiento similar. Serre *et. al* realizaron un estudio de adsorción de CO<sub>2</sub>, donde se pudo apreciar un comportamiento similar usando el material MIL-53(Cr). En este estudio, después de adsorber una primera porción de CO<sub>2</sub>, las interacciones entre las moléculas de dióxido de carbono y las paredes del material, fuerzan a la estructura a cerrarse reduciendo el tamaño de poro,

---

<sup>13</sup>Es decir, el agua que en este caso es el adsorbato se adhiere a la superficie de los poros del PCP mediante interacciones dipolares fuerzas de Van der Waals o fuerzas de dispersión de London y por lo tanto la interacción no es tan fuerte

una adsorción adicional de CO<sub>2</sub> a presiones más altas vuelve a abrir la estructura, permitiendo la adsorción de moléculas adicionales de CO<sub>2</sub> en los canales [40]. Experimentos en donde se utilizaron cambios graduales en la presión mostraron que la contracción también se produjo a presiones muy bajas. Por otra parte, el material exhibió una rápida apertura y cierre de la topología bajo presión de dióxido de carbono, indicando la afinidad hacia el “breathing effect” en presencia de dióxido de carbono [40]. Así pues, el momento cuadrupolar de las moléculas de CO<sub>2</sub> se traduce en una fuerte interacción con los grupos hidroxilo de los octaedros en la estructura del MIL-53, lo cual, a su vez induce una contracción de los poros; una adsorción adicional de dióxido de carbono a mayor presión puede volver a abrir la estructura [41].

Como se mencionó en el capítulo referente a las características generales de los PCPs, además del uso de ligantes con diferentes tamaños para la síntesis de compuestos isoreticulares, otro de los tópicos principales dentro de la química de estos materiales para obtener materiales isoreticulares, es la funcionalización de los poros. Esto es especialmente interesante para aplicaciones tales como la separación y almacenamiento de gases, o la química en la interacción entre las moléculas “huespedes” y la estructura del material, ya que puede dar lugar a materiales más selectivos o con mayor capacidad de almacenamiento. Lo cual se puede lograr usando la química reticular y usando de moléculas orgánicas funcionalizadas, tales como derivados de ácido tereftálico. Por ejemplo, el ácido tereftálico funcionalizado -CH<sub>3</sub>, -NH<sub>2</sub>, y -Br, se ha empleado en este tipo de investigaciones [39].

Los PCPs basado en Al(III) cuentan con ciertas ventajas sobre otros polímeros de coordinación, debido a que son más ligeros que otros, no son tóxicos y cuentan con una mayor estabilidad frente a la hidrólisis, por ello, se ha obtenido una amplia variedad de materiales funcionalizados de la serie MIL-53(Al), obteniendo materiales conocidos como X-MIL-53(Al) (X= NH<sub>2</sub>-, OH-, CO<sub>2</sub>H-, (CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>-, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, Cl-, Br-, CH<sub>3</sub>-, NO<sub>2</sub>-, (OH)<sub>2</sub>-) [33].

NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) es un material basado en la topología del MIL-53(Al). Durante la síntesis del PCP NH<sub>2</sub>-MIL-53, ácido 2-aminotereftálico se utiliza como ligante en lugar del ácido tereftálico utilizado para la síntesis del MIL-53(Al). El material obtenido también contiene canales en una dimensión en forma de diamante, estos canales tiene un diámetro libre de aproximadamente 7.5 Å, con los grupos amino libres en los poros. El material isoreticular obtenido tiene la siguiente fórmula: Al(OH) [O<sub>2</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> (Figura 13). Debido a su capacidad porosa y de sorción, este material ha demostrado buenas propiedades en la separación y sorción de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, además de otras cualidades que lo han hecho un candidato interesante en aplicaciones para diferentes campos de investigación [42, 43, 34].

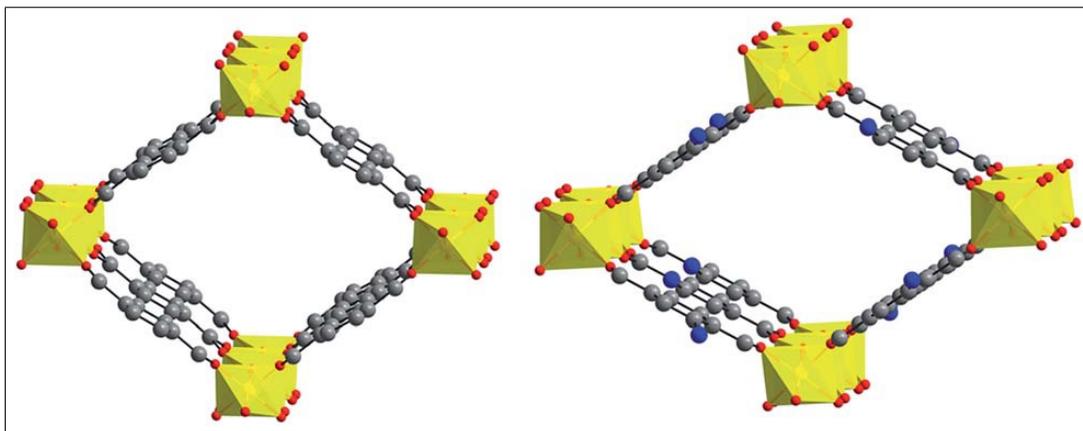


Figura 13: Estructuras de los PCPs MIL-53(Al) y NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) en la forma ht (Amarillo:Aluminio, rojo:oxígeno, gris:carbon, azul:hidrogeno). (Imagen tomada de [38])

El NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) muestra una estabilidad térmica bastante buena, pues el material no empieza a descomponerse hasta alrededor de los 400 °C. Por otro lado, la amino-MIL-53(Al) muestra un área superficial BET de aproximadamente 960 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> de acuerdo a lo reportado por Blom *et. al* [44].

Estudios basados en los resultados obtenidos en la determinación de las constante de red, encontraron que la estructura de las diferentes formas del material NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) corresponden a los observados en el sistema no funcionalizado. Además, se ha podido apreciar que el comportamiento “respiratorio”, debido a las interacciones entre las moléculas huésped y las paredes de los poros, es similar en ambos materiales. El material NH<sub>2</sub>-MIL-53(as), contiene moléculas de ácido aminotereftálico libre en los poros. Estas moléculas de ácido aminotereftálico libres pueden ser intercambiadas mediante tratamiento con DMF, realizando un tratamiento térmico posterior, se puede lograr la eliminación de las moléculas de DMF, a continuación, se observa un cambio drástico, donde la estructura cambia de una simetría ortorrómbica a una monoclinica. Como se explicó anteriormente, los mismos resultados se encontraron para MIL-53(Al). En ambos casos la contracción de los canales se debe a la formación de puentes de hidrógeno fuertes entre las moléculas de agua (u otras moléculas polares) y los grupos carboxilato de la estructura. Por lo tanto, la presencia del grupo amino NH<sub>2</sub> parece no tener tanta influencia en la estructura y su interacción con moléculas huésped. Los datos cristalográficos reportados en la literatura para el material NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al)as son las siguientes: sistema ortorrómbico, a=16.898(20), b=12.539(18), c=6.647(1) Å; para la forma NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al)lt, el sistema monoclinico, a=19.722(7), b=7.692(3), c=6.578(4) Å, β=105.1(3) [39, 28].

Un patrón de difracción simulado para este material en la forma NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al)lt se muestra en la figura 14. Este patrón se encuentra en concordancia con otros patrones referidos en la literatura.

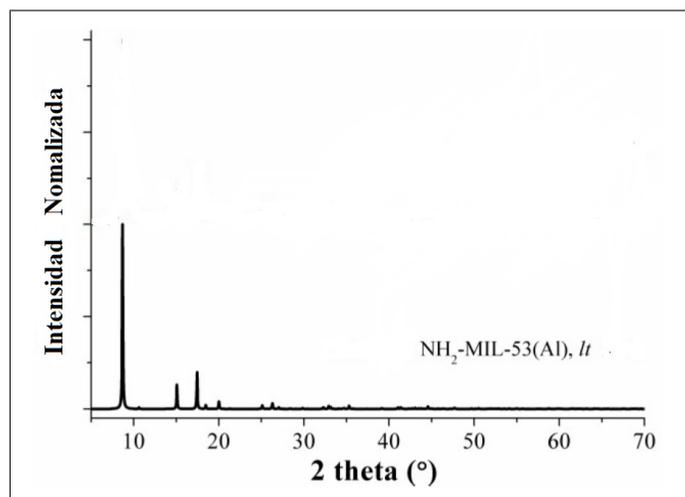


Figura 14: Patrón de difracción simulado para la estructura NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al)lt. (Imagen tomada de [38])

Sí bien ambas estructuras presentan el “breathing effect”, Stavitski *et. al* analizaron cual es el efecto de la funcionalización cuando los poros se encuentran vacíos. De acuerdo a los cálculos realizados, en ausencia de adsorbatos, la forma abierta del material MIL-53(Al) (lp) es energeticamente preferente por encima de la configuración con poros cerrados (np). Por el otro lado, la situación opuesta es predecida por el estudio para el material funcionalizado, en este caso la estructura con poros estrechos (np) se ve favorecida al compararla con la de poros abiertos (lp). La preferencia del material NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) se debe a que existe una fuerte interacción entre los átomos de hidrogeno de los octaedros y los grupos -NH<sub>2</sub>. Esto se hace evidente al observar la distancias interatómicas para las formas lp y np del material, como se puede apreciar en la figura 15 [45].

En la transición de poros abiertos (lp) a poros cerrados (np), tanto el material no funcionalizado como el material con grupos funcionales amino, presentan un cambio significativo en el volumen de poro. Por un lado el PCP MIL-53(Al) en la fase (lp) cuenta con un volumen de poro de alrededor de 1.500 Å<sup>3</sup>, mientras que en la fase con poros estrechos el volumen de poro cambia a un valor de alrededor de 1.000 Å<sup>3</sup>. En el caso de la versión funcionalizada NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al), como se menciono anteriormente el material evacuado muestra una fase muy estrecha de poros (vnp), cuando esta fase se presenta, el material puede llegar a tener un volumen de poro de alrededor de 940 Å<sup>3</sup>, cuando se expone bajo la influencia de diferentes adsorbatos, la estructura del NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) puede expandirse primero a una fase de poro estrecha con un volumen de poro de alrededor de 990

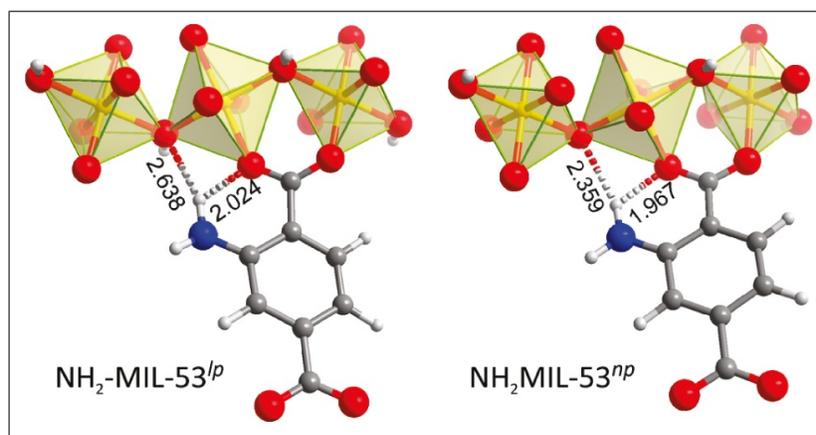


Figura 15: Distancias interatómicas entre los átomos de Hidrogeno y los grupos NH<sub>2</sub> para las configuraciones np y lp del material NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al). (Imagen tomada de [45])

Å<sup>3</sup>, mientras que en la fase con poros abiertos (lp) puede llegar a alcanzar un volumen de poros de aproximadamente 1450 Å<sup>3</sup> [46].

Se han estudiado intensamente la adsorción y las propiedades catalíticas del material NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al). Su excelente selectividad hacia el CO<sub>2</sub>, junto con una buena capacidad y alta estabilidad térmica hacen de este material un excelente candidato para la separación selectiva de CO<sub>2</sub>. Serra-Crespo *et. al.* demostraron que el alto rendimiento de separación por adsorción de CO<sub>2</sub> del PCP NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) se debe principalmente a una delicada interacción de las fuerzas de dispersión débiles que controlan la flexibilidad de la estructura: al compararlo con su versión no funcionalizada, la celda unitaria de este material puede contraerse a una configuración aun mas estrecha, conocida como de poro muy estrecho o very narrow pore (vnp), después de la eliminación del disolvente, esto como resultado de interacciones del tipo enlace de hidrógeno. Así, las dimensiones de poro adoptadas por este material en su configuración vnp son ideales para la adsorción selectiva de dióxido de carbono [28]. Mediante la realización de experimentos cromatográficos y de separación con mezclas no diluidas de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, se ha demostrado que la selectividad de este material es muy superior a la del MIL-53(Al) [34].

En el caso de la NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al), la interacción de CO<sub>2</sub> con la estructura parece ser mas compleja que con el MIL-53(Al). Gascon *et. al.* [47] demostraron que efectivamente, la presencia de los grupos funcionales amino dentro de la estructura tiene este resultado durante la captura de dióxido de carbono, debido a que el numero de interacciones presentes durante el proceso aumenta. Si bien, tanto el material funcionalizado como el material no funcionalizado presentan transiciones en su estructura tras la adsorción de CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente, el comportamiento del NH<sub>2</sub>-MIL-

53(Al) puede diferir del MIL-53(Al), pues se ha encontrado que las presiones a las cuales surgen las transiciones en el breathing effect para CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente no son las mismas [34].

Por otro lado, Stavitski *et. al* establecieron que los grupos amino son sólo indirectamente responsables de la capacidad de separación mejorada. En contraste con otros materiales modificados con el grupo amino, no se forma ningún enlace químico entre el CO<sub>2</sub> y los grupos amino de la estructura, al parecer son las interacciones de las fuerzas de dispersión débiles las que tienen una mayor influencia en el rendimiento de captura del material [45]. Couck *et. al* encontraron un resultado similar, pues mediante análisis DRIFTS<sup>14</sup>, lograron apreciar que el principal contribuyente en la adsorción en este material son los grupos hidroxilo con los cuales cuenta [41].

---

<sup>14</sup>La espectroscopía de reflexión difusa se basa en recoger la radiación reflejada en todas direcciones por superficies rugosas. Cuando se aplica en la región infrarroja y se utiliza la transformación de Fourier se conoce como espectroscopía infrarroja de reflexión difusa por transformada de Fourier (EIRD-TF, o DRIFTS, en sus siglas en inglés). Parte de la radiación IR que incide sobre una muestra se puede reflejar regularmente (es decir, siguiendo las reglas de la reflexión); otra parte se puede dispersar de forma difusa; y una tercera parte puede ser absorbida en el interior de la muestra o difractada por los bordes de los granos, dando lugar a más luz dispersada en todas direcciones. A diferencia de la espectroscopía de absorción IR, en la que hay una relación lineal entre la concentración de la muestra (que viene dada por la ley de Beer), en espectroscopía de reflexión difusa esto no ocurre. Por lo tanto, debe emplearse una función empírica debida a Kubelka y Munk que transforma los espectros de reflectancia en espectros semejantes a los de absorbancia clásicos.



# 6. Hipótesis y Objetivos

## Hipótesis

- Pequeñas cantidades de agua, es decir, condiciones de humedad relativa bajas, permitirán que tanto el PCP MIL-53(Al) como el NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) presenten una captura de CO<sub>2</sub> mayor al compararla con los resultados obtenidos para la captura en condiciones anhidras.
- Debido al grupo funcional amino (-NH<sub>2</sub>) presente en el material NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al), este presentara una mayor afinidad hacia las moléculas de H<sub>2</sub>O que el material MIL-53(Al), lo cual permitirá que el material funcionalizado presente capturas mayores de CO<sub>2</sub> tanto en condiciones anhidras como en condiciones de humedad relativa.

## Objetivos

- Confirmar que la estructura de los PCPs MIL-53(Al) y NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) recibidos son equivalentes a las estructura simuladas y que se encuentran en concordancia a lo referido en la literatura.
- Estudiar la estabilidad térmica de la estructura de ambos materiales y observar los cambios que aparecen en las mismas al variar la temperatura.
- Medir la captura de CO<sub>2</sub> en condiciones anhidras tanto en el material MIL-53(Al) como en el material NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) a una temperatura de 30 °C.
- Medir la captura de CO<sub>2</sub> en condiciones de humedad relativa a distintos valores (5, 10 y 30 %) tanto en el material MIL-53(Al) como en el material NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) a una temperatura de 30 °C.

- Comprobar mediante estudios de difracción de rayos X de polvos que la estructura de los materiales se mantiene estable después de cada proceso de captura de CO<sub>2</sub>.
- Comparar el proceso de adsorción de agua en ambos materiales mediante un estudio de FTIR para estudiar la afinidad de los materiales hacia el H<sub>2</sub>O.
- Comparar el comportamiento de captura de CO<sub>2</sub> en los PCPs MIL-53(Al) y NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) tanto en condiciones anhidras como en diferentes valores de humedad relativa y así apreciar la influencia del grupo funcional en el proceso.

# 7. Desarrollo Experimental

## 7.1 Síntesis de los Materiales.

Tanto el PCP MIL-53(Al) como el NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) fueron sintetizados en la Universidad de Nottingham utilizando un método de flujo continuo recientemente reportado por Bayliss *et. al* [48]. Este método ha sido desarrollado teniendo como objetivos principales lograr reducir de manera significativa los tiempos de síntesis para el desarrollo de PCPs, eliminar completamente el uso de disolventes tóxicos/orgánicos mediante el uso de agua a temperatura elevada (HTW<sup>15</sup>), reducir los costos y hacer los procesos de producción mas eficientes.

Para la síntesis del PCP MIL-53(Al) se llevó a cabo la reacción de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> con sal disódica de ácido tereftálico (Na<sub>2</sub>L<sup>1</sup>) en HTW a 250°C. Utilizando una relación molar de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:Na<sub>2</sub>L<sup>1</sup> de 2:3, con concentraciones de 0.04 mol dm<sup>-3</sup> y 0.06 mol dm<sup>-3</sup>, respectivamente.

Un esquema del aparato utilizado para la reacción continua se puede apreciar en la figura 16.

El proceso para la reacción se da de la siguiente manera. Las soluciones acuosas de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y sal disódica de ácido tereftálico (Na<sub>2</sub>L<sup>1</sup>) se bombean por medio de bombas HPLC (Gilson 306, cabezales de bomba de 10 ml), estas soluciones se mezclan con otra corriente de agua precalentada a 300°C antes de entrar en el reactor tubular (ID 0.370", volumen de 20.8 ml). La temperatura del reactor se mantiene constante utilizando calentadores de resistencia y un controlador de temperatura (Eurotherm 2216L), con la corriente, la mezcla se enfría mediante un intercambiador de calor. El producto sólido se recupera por un filtro Tee (0.5 μm) y después de la filtración la corriente del subproducto entra en un regulador de contrapresión (BPR). El uso de los filtros permite que el producto se obtenga en seco, y minimiza la posibilidad de mal funcionamiento del BPR. Dos juegos de filtros y BPR se instalan en paralelo para facilitar la operación continua del sistema [48].

---

<sup>15</sup>High Temperature Water

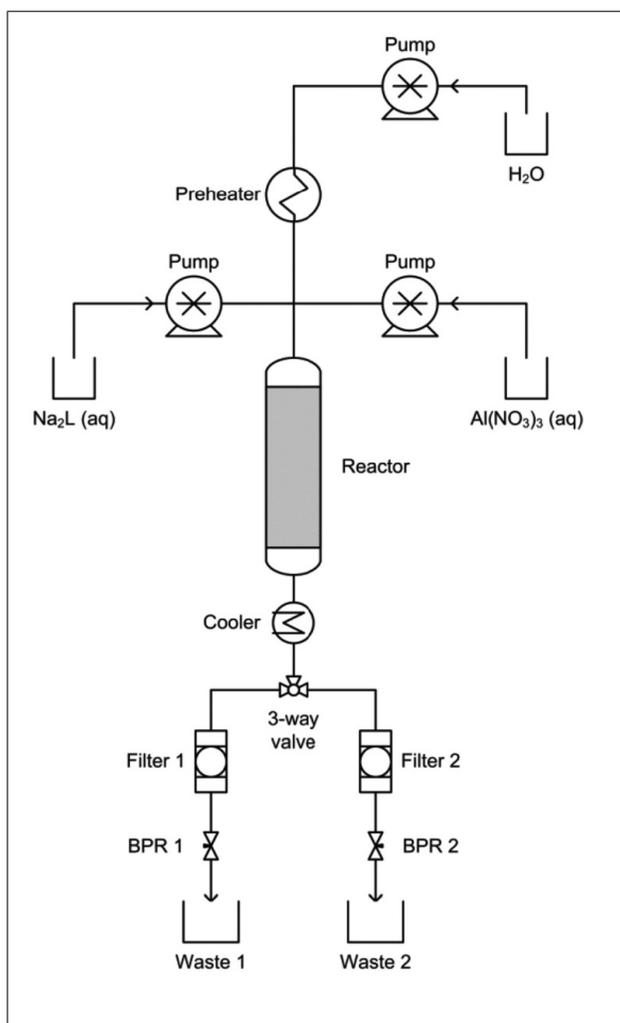


Figura 16: Esquema del aparato utilizado para la reacción continua. (Imagen tomada de [48])

Para la síntesis del material  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  el proceso se llevó a cabo de la misma manera, solamente se sustituyó la sal disódica de ácido tereftálico por una sal disódica de ácido 2-aminotereftálico.

Por lo general, como se menciona en capítulos anteriores, moléculas del ligante sin reaccionar quedan atrapados en los poros del material. La eliminación de estas moléculas se realizó a través de un proceso de *calcinación*, calentando la muestra a  $330\text{ }^\circ\text{C}$  durante tres días [48].

El trabajo experimental que se muestra en las siguientes secciones son los resultados y el trabajo que constituye esta tesis.

## 7.2 Medidas de Área Superficial.

Las pruebas de adsorción de  $N_2$  se realizaron utilizando una técnica volumétrica convencional en un equipo Micromeritics ASAP 2020 sorptometer (Figura 17).



Figura 17: Micromeritics ASAP 2020 sorptometer.

El área de superficial fue calculada utilizando el método BET, con base en los datos de adsorción de la presión parcial ( $p/p_0$ ) en un intervalo de 0.01 a 0.04 [48].

### 7.3 Análisis Termogravimétrico (TGA).

El análisis termogravimétrico fue realizado bajo una atmósfera de  $N_2$  en una termobalanza Q500 HR de TA Instruments (Figura 18), utilizando una rampa de  $2\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$  en un intervalo de 30 a 700  $^\circ\text{C}$ .



Figura 18: Termobalanza Q500 HR de TA Instruments

## 7.4 Difracción de Rayos X de Polvos.

Para obtener los patrones de difracción de las muestras sintetizadas se utilizó un difractómetro Bruker AXD D8 Advance (Figura 19) operado a 160 W (40 kV, 40 mA) para  $\text{Cu K}\alpha_1$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Las mediciones se realizaron bajo condiciones ambientales y se hicieron en un intervalo angular ( $2\theta$ ) de  $5^\circ$  a  $50^\circ$  con un paso angular de  $0.002^\circ$  y un tiempo de  $0.5^\circ\text{min}^{-1}$ .



Figura 19: difractómetro Bruker AXD D8 Advance.

## 7.5 Medidas de Adsorción de $\text{CO}_2$ .

La captura de  $\text{CO}_2$  para los PCPs MIL-53(Al) y  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ , se realizó bajo condiciones anhidras y para diferentes valores de humedad relativa (HR), a una temperatura de  $30^\circ\text{C}$ .

En primera instancia, se llevó a cabo la captura en condiciones anhidras. Como primer paso, se realizó la activación del material utilizando la termobalanza Q500 HR de TA Instruments (Figura 18), para ello se elevó la temperatura desde la temperatura del laboratorio hasta  $180^\circ\text{C}$  manteniendo esta por una hora bajo un flujo constante de  $60 \text{ ml min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$ . A continuación, la temperatura se llevó a  $30^\circ\text{C}$  y se colocó la muestra bajo un flujo constante de  $60 \text{ ml min}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$ , registrando durante todo el proceso el cambio de masa para así obtener la captura de  $\text{CO}_2$ .

Para las mediciones con humedad relativa, las muestras fueron activadas como anteriormente se ha descrito. Como siguiente paso, se colocó la muestra en la termobalanza Q5000 SA de TA (Figura 20); a continuación, la termobalanza se llevó a una temperatura de  $30^\circ\text{C}$  con condiciones



Figura 20: Termobalanza Q5000 SA de TA Instruments

de humedad relativa del 5 %, primero con un flujo constante de  $60 \text{ ml min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$ , hasta apreciar que la termobalanza no registraba cambios en la masa de la muestra, al ocurrir esto, se cambió el flujo de  $\text{N}_2$  a uno constante de  $\text{CO}_2$  a  $60 \text{ ml min}^{-1}$ , registrando en todo momento los cambios en la masa de la muestra con la ayuda de la termobalanza (TGA) Q5000 SA de TA. Este proceso se realizó también para condiciones de humedad relativa de 10 y 30 %.

## 7.6 Estudios de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Las mediciones de (FTIR) se realizaron bajo Condiciones ambientales de 20 °C y 50%, se obtuvieron en un espectrómetro Bruker Alfa (Figura21) equipado con un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) en el intervalo de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Para estos experimentos, las muestras activadas de MIL-53(Al) y  $\text{NH}_2$ -MIL-53(Al), fueron utilizadas en su forma ht. Se colocaron en el espectrómetro y su comportamiento bajo las condiciones ambientales mencionadas se monitoreo por medio de mediciones de FTIR cada cinco minutos hasta que no se observaron cambios en las medidas.

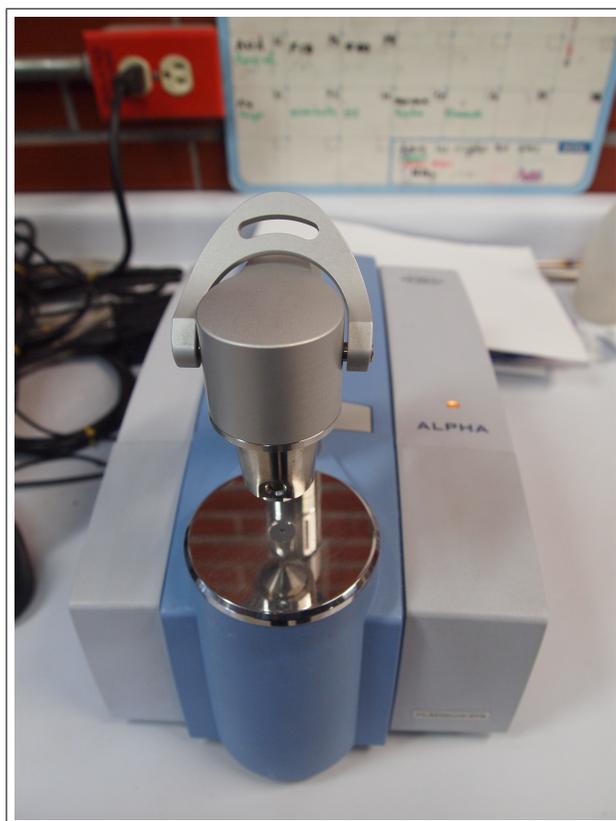


Figura 21: Espectrómetro Bruker Alfa.



## 8. Resultados y Análisis

Después de la calcinación a la que fueron sometidas las muestras, para eliminar el ácido tereftalato en el material MIL-53(Al) y el 2-aminotereftalato en el NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) no coordinado en el interior de sus poros, se realizó un estudio de difracción de rayos X en ambas para corroborar que la estructura se encontrara en concordancia con el patrón referido en la literatura. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 22 y 23.

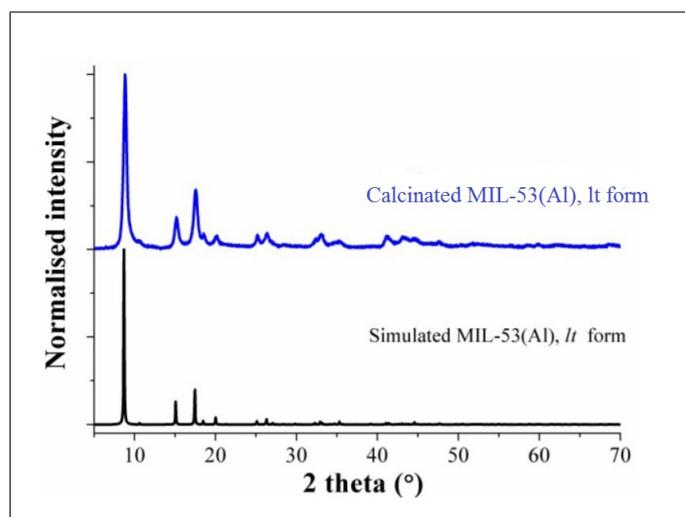


Figura 22: Patrones de difracción obtenidos para el material MIL-53(Al), negro: simulado, azul: experimental.

Se puede apreciar que en ambos casos tanto el patrón de difracción simulado como el experimental coinciden de manera razonable, lo cual implica que la estructura de los materiales obtenidos se encuentra dentro de lo esperado.

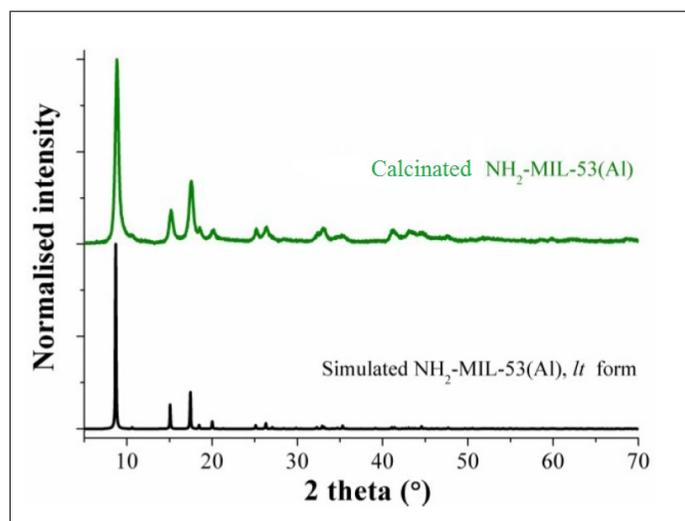


Figura 23: Patrones de difracción obtenidos para el material NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al), negro: simulado, verde: experimental

A continuación se muestran las gráficas resultantes del análisis TG de ambos materiales. Figuras 24 y 25

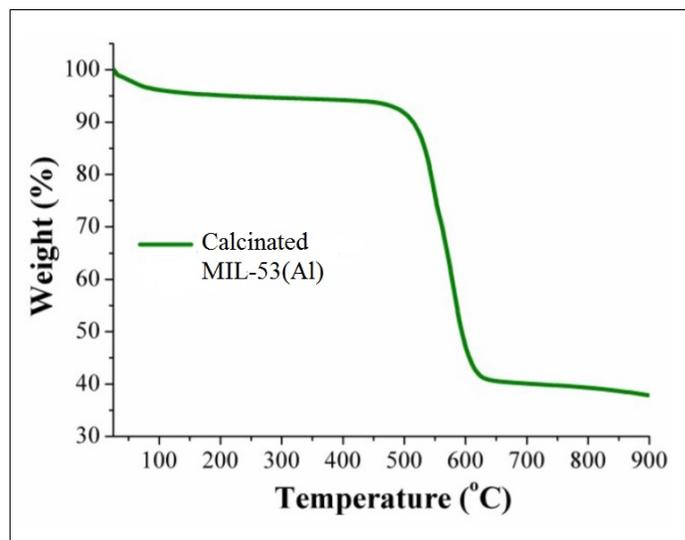


Figura 24: Gráfica obtenida del análisis TG para el material MIL-53(Al).

En la gráfica obtenida para el material MIL-53(Al) podemos apreciar cómo la curva de descomposición de la muestra pierde dentro de los primeros 100 °C alrededor del 5% de su peso inicial, esto se debe a la evaporación de agua adsorbida del ambiente. La muestra se mantiene estable hasta aproximadamente los 500 °C, temperatura a la cual inicia la descomposición del ligante y por lo tanto el colapso de la estructura, se puede apreciar que durante este proceso el material tiene una

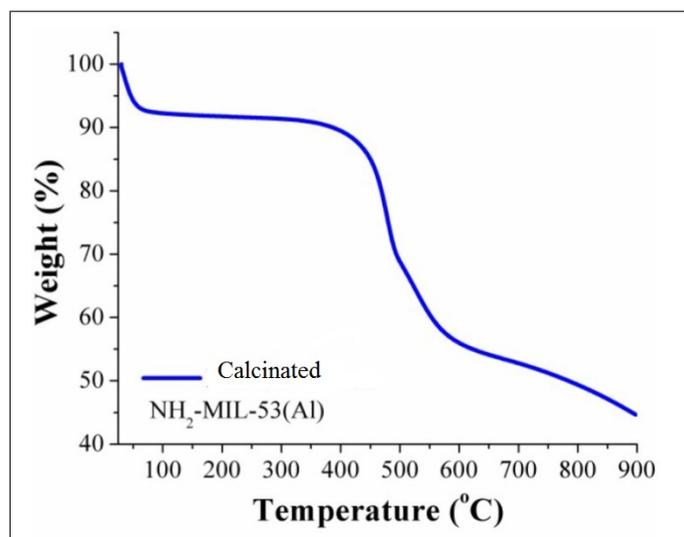


Figura 25: Gráfica obtenida del análisis TG para el material NH<sub>2</sub>- MIL-53(Al).

pérdida en masa de alrededor del 60 %.

Una situación similar se puede observar en la gráfica obtenida para el PCP NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al), donde durante los primeros 100 °C se observa una pérdida en masa de alrededor de 7%, esta pérdida se atribuye de igual manera a la cantidad de agua adsorbida del ambiente, destacando que en este material esta cantidad es considerablemente mayor a la observada en el PCP no funcionalizado. A partir de los 100 °C, la estructura se mantiene estable hasta aproximadamente los 450 °C, en donde tal como en el material no funcionalizado, comienza a haber una descomposición del material y por lo tanto la estructura colapsa, mostrando en este caso una pérdida significativa de alrededor del 45 % en masa, la cual continúa de manera más lenta hasta el final del experimento. Tanto los eventos obtenidos para el material funcionalizado como para el no funcionalizado se muestran en la siguiente tabla:

Por otro lado, en la figura 26, podemos observar la captura dinámica de CO<sub>2</sub> obtenida tanto en el PCP MIL-53(Al) como en el NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al), a una temperatura de 30°C y en condiciones anhidras.

En esta gráfica, la ganancia en peso en el eje Y, representa la cantidad de CO<sub>2</sub> capturado en ambos materiales. En ella se puede apreciar que la captura máxima para el MIL-53(Al) y el NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) son de 3.5 y 4.9 % en peso respectivamente. Esta ganancia máxima fue acumulada durante los primeros 10 minutos del experimento y se mantuvo constante hasta el minuto 120 que es cuando termina el experimento. Se puede notar de manera inmediata que el material funcionalizado presenta una mejora en la captura en condiciones anhidras respecto al no funcionalizado, lo cual

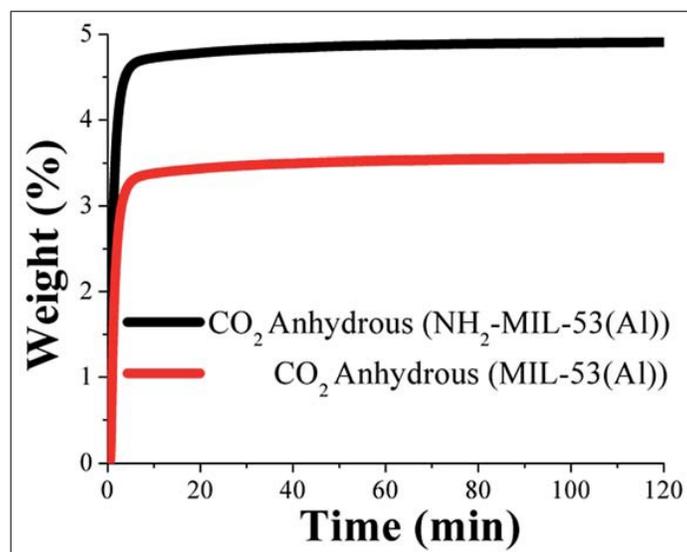


Figura 26: Gráfica obtenida en el experimento de captura de CO<sub>2</sub> en condiciones anhidras para el PCP MIL-53(Al) y el NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al)

se encuentra reportado en la literatura [44]. Si bien esta mejora podría ser atribuida al grupo funcional amino, Gascon *et. al* [45] demostraron que esta mejora en la captura de CO<sub>2</sub> no se debe a la interacción directa entre el grupo -NH<sub>2</sub> y las moléculas de dióxido de carbono, en cambio, la presencia del grupo funcional -NH<sub>2</sub> regula el *breathing effect* en la estructura. Es decir, como se mencionó en el capítulo referente a los materiales MIL-53(Al) y NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al), la presencia del grupo funcional favorece la forma de poros estrechos en la estructura, en la cual, las interacciones entre los adsorbatos (por ejemplo CO<sub>2</sub>) y las paredes de los poros son mayores que en el material no funcionalizado, proporcionando así una adsorción mayor.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para la captura dinámica de CO<sub>2</sub> a 30 °C, y con diferentes valores de humedad relativa (5, 10 y 30 % de HR). Cabe destacar, que estos valores fueron seleccionados en base a estudios previamente hechos sobre este tema. Por ejemplo, Paesani *et. al* [49] demostraron en un estudio de espectroscopía infrarroja computacional hecho al material isoestructural MIL-53(Cr) con moléculas de agua confinadas en su interior, que las moléculas de H<sub>2</sub>O (con cantidades de agua bajas en el material) interactúan fuertemente con las paredes del poro de este material a través de enlaces de hidrógeno entre el grupo funcional  $\mu_2$ -OH y las moléculas de H<sub>2</sub>O, mientras que con cargas más grandes de agua en el material, las interacciones intermoleculares entre moléculas de agua se vuelven más importantes. Haigis *et. al* basado en estudios de dinámica molecular (DM), demostró que las moléculas de agua pueden formar enlaces de hidrogeno con los grupos hidroxilo ( $\mu_2$ -OH) de la estructura dependiendo de la cantidad de agua que contenga el

material MIL-53(Cr). Adicionalmente, Maurin *et. al* demostró mediante simulaciones GCMC<sup>16</sup>, en el mismo material, que a cantidades bajas de H<sub>2</sub>O en la estructura del PCP, las moléculas de agua se distribuyen de manera homogénea en el poro del material. Es por ello que se han seleccionado cantidades bajas de agua en los PCPs MIL-53(Al) y NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al), pues nuestra hipótesis es que con estas pequeñas cantidades, el interior de los canales en estos materiales junto a los grupos funcionales ( $\mu_2$ -OH) y NH<sub>2</sub>+( $\mu_2$ -OH), según sea el caso, proporcionan un acomodo más eficiente de las moléculas de H<sub>2</sub>O para que estas a su vez, tengan interacciones mediante puentes de hidrógeno con las moléculas de CO<sub>2</sub> y por consiguiente, la captura de dióxido de carbono se vea favorecida.

En la figura 27, se puede apreciar la captura dinámica de CO<sub>2</sub> a una temperatura de 30 °C y con un valor para la humedad relativa de 5 %, para los PCPs MIL-53(Al)(izquierda) y NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al)(derecha).

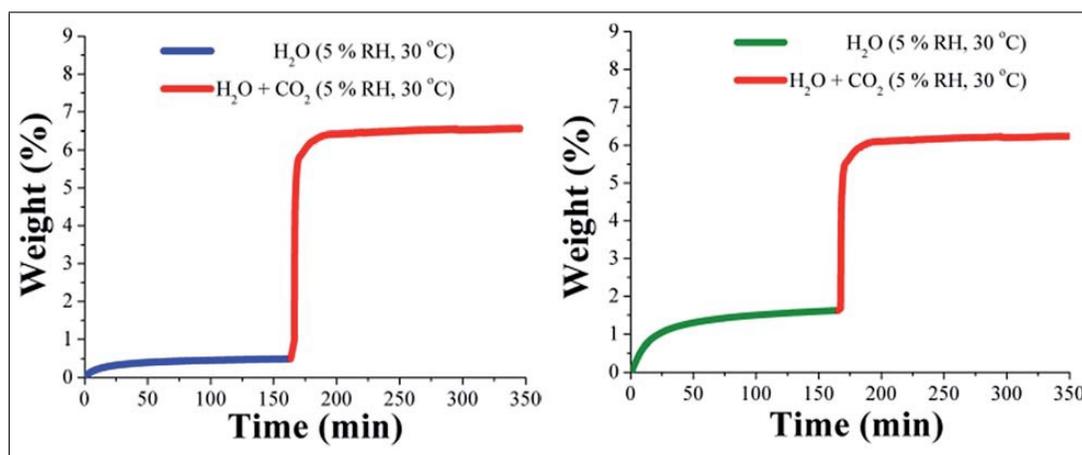


Figura 27: Captura de CO<sub>2</sub> bajo condiciones de 30 °C y 5% de HR. A la izquierda se muestra la captura para el PCP MIL-53(Al), mientras que a la derecha se muestra para el PCP NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al).

En ambas muestras se realizó primero un proceso de activación bajo un flujo de N<sub>2</sub> a 180 °C por una hora. Así, las muestras fueron utilizadas en su forma *ht*. Enseguida, la muestra ya sea del material MIL-53(Al) o del PCP funcionalizado, fueron puestos bajo condiciones de 5% de HR y a una temperatura de 30 °C. En primera instancia se coloca a la muestra bajo un flujo de 60 ml min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>, con lo que comienza la adsorción en el material de moléculas de H<sub>2</sub>O debido a la humedad relativa presente en el proceso; esto se mantiene hasta aproximadamente el minuto 165 (cuando la captura de agua en el material muestra estabilidad) para después colocar a la muestra bajo un flujo continuo de 60 ml min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> hasta el minuto 350 aproximadamente.

<sup>16</sup>Grand Canonical Monte Carlo

Analizando la gráfica obtenida para el material MIL-53(Al), se puede apreciar una ganancia en peso atribuida únicamente a la adsorción de moléculas de H<sub>2</sub>O desde el minuto 0 y que se estabiliza alrededor del minuto 25. Este comportamiento difiere del mostrado en condiciones anhidras (Figura 26), pues bajo esas condiciones, la ganancia en peso debido a la captura de CO<sub>2</sub> se alcanza rápidamente, alrededor del minuto 10. Debido a que el coeficiente de difusión del agua es menor que el del CO<sub>2</sub>, el proceso de adsorción de vapor de agua toma mucho más tiempo en estabilizarse que el proceso de adsorción de gas en materiales microporosos [50]. Así pues, la adsorción de moléculas de H<sub>2</sub>O del minuto 25 al minuto 165 muestra una ganancia en peso del 0.5 %, lo cual se encuentra en concordancia con lo reportado previamente en la literatura [51]. A partir de minuto 165, como se mencionó anteriormente, el flujo de N<sub>2</sub> se cambia por el flujo de CO<sub>2</sub>, por lo que la ganancia en peso a partir de ese instante se atribuye a la adsorción de dióxido de carbono. En este caso, se puede apreciar una ganancia en peso rápida, que alcanza la estabilidad aproximadamente en el minuto 200. Como se ha mostrado anteriormente [52, 24, 25], la cantidad de agua adsorbida por el material no cambia durante el flujo de la mezcla H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub>, por lo que del minuto 200 al minuto 350 aproximadamente, cuando finaliza el experimento, la cantidad máxima de CO<sub>2</sub> capturada por el PCP es del 6 % de ganancia en peso. Se puede notar que al colocar a la muestra bajo condiciones de humedad relativa del 5 %, la captura de CO<sub>2</sub> se ha incrementado 1.7 veces (de 3.5 a 6 %) respecto a la captura en condiciones anhidras. La mejora en la captura de dióxido de carbono en presencia de humedad relativa en el PCP, puede ser atribuida a efectos de confinamiento del CO<sub>2</sub> inducidos por las moléculas de H<sub>2</sub>O [53, 54, 55].

Por otro lado, analizando la gráfica obtenida para el material activado NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) en su forma ht, se observa un aumento en peso debido al flujo de vapor de agua desde el minuto 0 que se estabiliza hasta aproximadamente el minuto 50. Desde ese momento y hasta el minuto 160, la adsorción de H<sub>2</sub>O es constante y alcanza una ganancia máxima en peso de 1.6 %, lo cual se encuentra, de nuevo, de acuerdo con lo reportado en la literatura [51]. A partir del minuto 160, el flujo cambia de nuevo a la mezcla de H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub>, se puede ver un incremento en peso rápido, asociado a la adsorción de CO<sub>2</sub>. La estabilización de este incremento en el peso, se da aproximadamente al minuto 200, obteniendo una captura total de 4.6 % de ganancia en peso. Esta captura de dióxido de carbono, bajo condiciones de humedad relativa, muestra un decremento del 0.3 % en la capacidad del material al compararla con la captura en condiciones anhidras.

A partir de estos experimentos, con una humedad relativa del 5 %, está claro que el material NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) adsorbe una mayor cantidad de agua al compararlo con el material no funcionalizado,

1.6 y 0.5 % en peso, respectivamente, lo cual sugiere una mayor afinidad del material funcionalizado hacia la moléculas del agua que la mostrada por el MIL-53(Al). Con el fin de confirmar este resultado, se realizó el análisis de los experimentos a 30 °C y humedades relativas de 10 y 30 % para ambos materiales.

En la figura 28, se puede muestran los resultados obtenidos para la captura dinámica de CO<sub>2</sub> a una temperatura de 30 °C y con un valor para la humedad relativa de 10 %, para los PCPs MIL-53(Al)(izquierda) y NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al)(derecha).

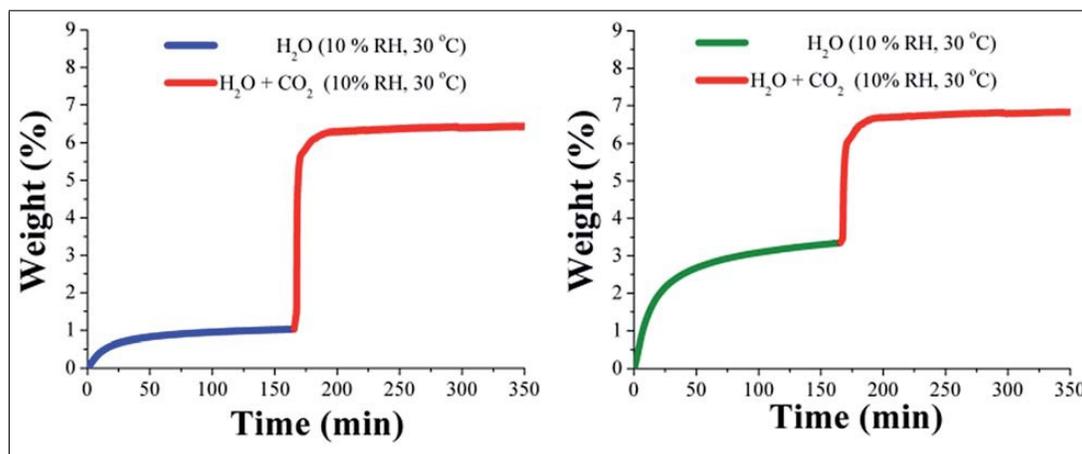


Figura 28: Captura de CO<sub>2</sub> bajo condiciones de 30 °C y 10% de HR. A la izquierda se muestra la captura para el PCP MIL-53(Al), mientras que a la derecha se muestra para el PCP NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al).

De acuerdo a la gráfica obtenida para los resultados del material MIL-53(Al), se puede apreciar que durante los primeros 50 minutos en presencia del vapor de agua, las mediciones logran estabilizarse alcanzando un valor máximo de 1.0 %, lo cual de nuevo se encuentra en concordancia a lo reportado en la literatura [51]. Al cambiar el flujo por la mezcla de gases H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub>, se puede apreciar una ganancia en peso debida a la captura de CO<sub>2</sub> de 5.4 %, alcanzado estabilidad en las mediciones después de 200 minutos.

Por otro lado, el material NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al), bajo estas condiciones, presenta una captura de vapor de agua de 3.3 % de ganancia en peso, se puede ver que la captura de moléculas de H<sub>2</sub>O logra estabilizarse hasta el minuto 100. Al hacer el cambio al flujo de gases H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub>, la captura de CO<sub>2</sub> logra estabilidad en las mediciones hasta llegar al minuto 200 al igual que en el material no funcionalizado, la captura máxima de dióxido de carbono es de 3.5 % de ganancia en peso.

Ahora bien, en la figura 29 se muestran los resultados obtenidos para la captura dinámica de  $\text{CO}_2$  a una temperatura de  $30\text{ }^\circ\text{C}$  y con un valor para la humedad relativa de  $30\%$ , para los polímeros de coordinación porosos MIL-53(Al)(izquierda) y  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ (derecha).

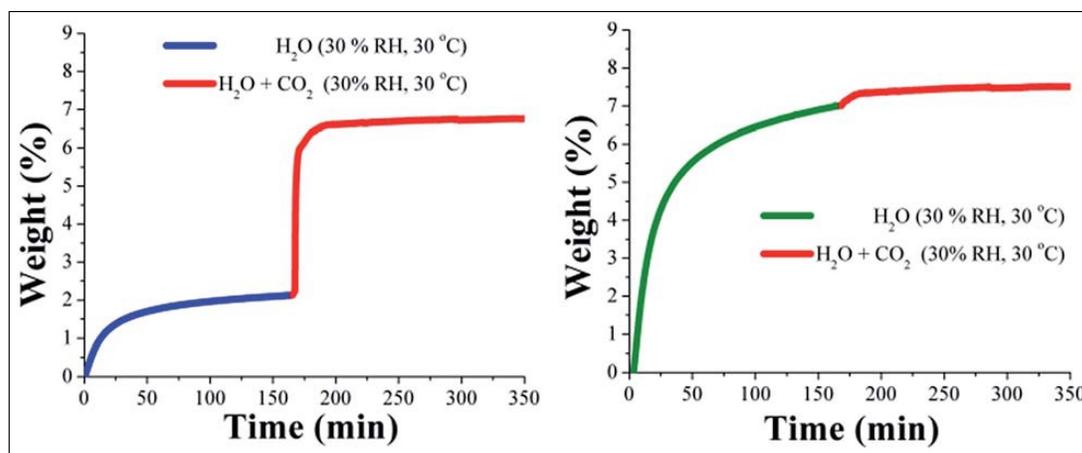


Figura 29: Captura de  $\text{CO}_2$  bajo condiciones de  $30\text{ }^\circ\text{C}$  y  $30\%$  de HR. A la izquierda se muestra la captura para el PCP MIL-53(Al), mientras que a la derecha se muestra para el PCP  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ .

En los datos obtenidos para el material no funcionalizado, se puede apreciar una ganancia en peso del  $2.1\%$  cuando el material se encuentra en presencia del flujo de vapor de agua, además se puede ver que este comportamiento se estabiliza en el minuto 100 aproximadamente. Al realizar el cambio a la mezcla de gases  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ , se observa un proceso rápido de captura de  $\text{CO}_2$  que logra estabilizarse aproximadamente en el minuto 200, obteniendo una ganancia en peso máxima del  $4.6\%$ .

Al analizar los datos para el material  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  que se presentan en la gráfica, se observa una ganancia en peso del  $7.0\%$  bajo el flujo de vapor de agua. Cabe destacar que en este caso, no se aprecia de manera definida que el material logre estabilizarse en un valor durante la captura de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , por lo que se decidió hacer el cambio de flujo a la mezcla de  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  en el minuto 175 aproximadamente. A partir del cambio en el flujo se puede apreciar una captura de  $0.5\%$  de ganancia en peso para la cual se aprecia estabilidad en el minuto 220.

De los resultados presentados en las gráficas 4-6 para la captura dinámica de  $\text{CO}_2$  a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  y bajo diferentes condiciones de humedad relativa, es evidente, que ambos materiales reducen su capacidad de captura de dióxido de carbono al aumentar la humedad relativa presente en el flujo. Sí bien, en el caso del PCP MIL-53(Al) la captura se ve favorecida por la presencia del vapor de agua en cada uno de los experimentos realizados, se pudo determinar que el valor máximo de captura

para este material fue de 6.0 % de ganancia en peso, apuntando a que una humedad relativa del 5 % resulta óptima para el proceso de captura en este material. Lo contrario ocurre para el polímero de coordinación poroso NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al), pues incluso cantidades pequeñas de humedad relativa como la de 5 % utilizada en el primer experimento contribuyen al detrimento de la captura en el material al comparar su comportamiento con el presentado en condiciones anhidras.

De los experimento dinámicos de captura y las isothermas obtenidas, claramente, el material funcionalizado tiene una afinidad más fuerte hacia el agua en comparación con el material no funcionalizado. Como consecuencia de esto, cuando el material se encuentra bajo un flujo de 30 % de HR, el material se encuentra prácticamente saturado por moléculas de H<sub>2</sub>O, dejando sin lugar a las moléculas de CO<sub>2</sub> y teniendo como consecuencia una capacidad muy reducida para la captura de dióxido de carbono. Aunado a esto, la preferencia del material NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) por la forma de poro muy estrecho (vnp) debido al grupo funcional amino, junto a la presencia del agua en los poros, hace que la accesibilidad para las moléculas de CO<sub>2</sub> sea mucho más restringida en comparación con el material no funcionalizado.

El comportamiento tan diferente de estos materiales en presencia o ausencia de agua se puede explicar en términos de la afinidad hacia el agua (comportamiento hidrofóbico o hidrofílico) por parte de la superficie de poro en el PCP. Específicamente, la funcionalidad polar -NH<sub>2</sub> en el material NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) hace que las superficies de los poros tengan naturaleza hidrófila, lo que facilita la difusión del agua a través de los canales del material y proporciona sitios de unión adicionales para el agua que entra en los poros, sin embargo, esto hace que los canales se saturen con moléculas de H<sub>2</sub>O, bloqueándolos y oponiéndose a la captura de dióxido de carbono. Por otra parte, la naturaleza más hidrófoba de los poros y la escasez de sitios de enlace para el agua en el material no funcionalizado MIL-53(Al) impiden la difusión del agua, por lo tanto limitar la adsorción de la misma permitiendo una captura más eficiente de CO<sub>2</sub>.

Por otro lado, para confirmar que no había degradación de las muestras, se realizaron mediciones de difracción de rayos X e isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> (área de superficie BET) en todas las muestras de MIL-53(Al) y NH<sub>2</sub>-MIL53(Al) después de los experimentos de captura de CO<sub>2</sub>.

En la figura 30 se muestran los resultados obtenidos para el material MIL-53(Al)

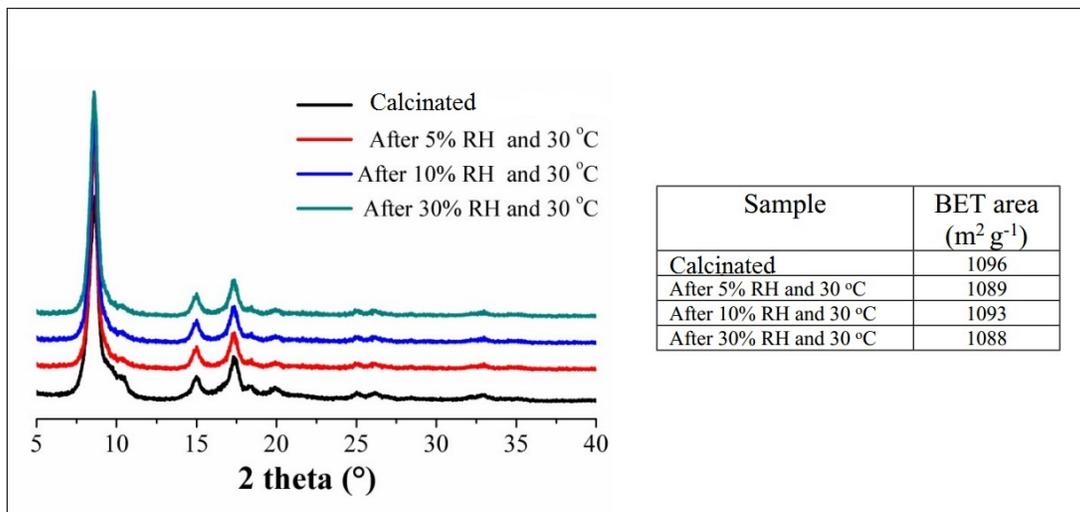


Figura 30: Patrones de difracción de Rayos-X y medidas de área superficial BET para el MIL-53(Al) después de los experimentos de captura realizados

En la figura 31 se muestran los resultados para las muestras del NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al).

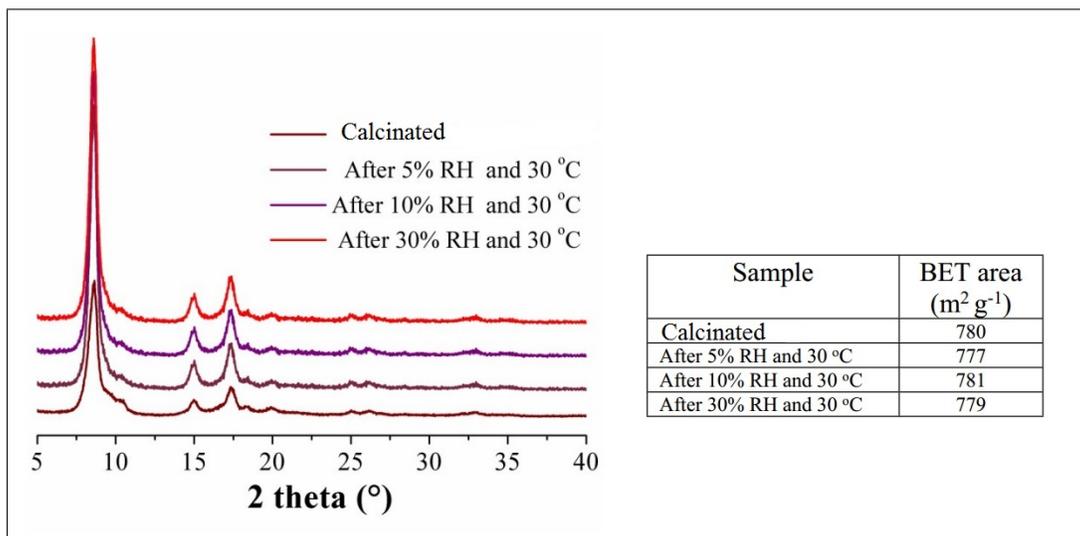


Figura 31: Patrones de difracción de Rayos-X y medidas de área superficial BET para el NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) después de los experimentos de captura realizados

De estos resultados se puede apreciar que la cristalinidad y el área superficial de las muestras se conservaron después de los diferentes procesos de captura de CO<sub>2</sub> a los que fueron sometidos.

Por último, para investigar con mayor detalle el comportamiento cinético del proceso de adsorción y las observaciones hechas sobre los experimentos realizados, se realizaron *in situ* estudios de espectroscopía infrarroja (FTIR) en condiciones ambientales (20 °C y 50 % HR). Los experimentos

fueron hechos en muestras activadas (forma ht) expuestas a la atmósfera, las cuales se colocaban inmediatamente después de la activación en el espectrómetro para realizar las mediciones. Como se mencionó en el desarrollo experimental, se tomó un espectro de la muestra recién activada, a continuación, se tomó un espectro cada cinco minutos hasta que no se pudo apreciar cambio alguno en los datos. En estas condiciones, las muestras fueron expuestas, simultáneamente, a la humedad ambiental, a nitrógeno, oxígeno y pequeñas cantidades de otros gases, entre los que se encuentra el dióxido de carbono (en aproximadamente 400 ppm).

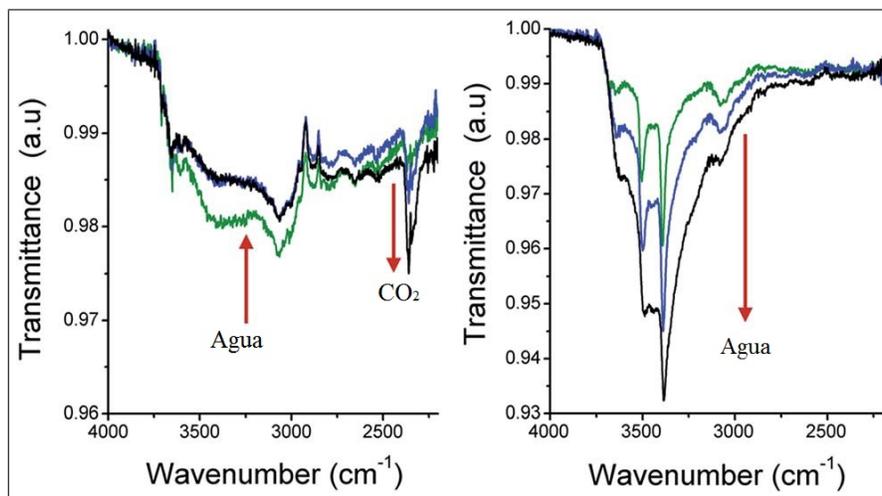


Figura 32: Espectros de FTIR obtenidos para el material MIL-53(Al)(Izquierda) y NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al)(derecha)

Como se puede apreciar en la figura 32, los espectros de FTIR del material no funcionalizado MIL-53(Al) muestran cambios menores en la región O-H (3000 a 3600 cm<sup>-1</sup>), lo cual significa que existe una cantidad muy pequeña de agua adsorbida por el material en estas condiciones. Por el contrario, hay un aumento en la banda del CO<sub>2</sub> (2358 cm<sup>-1</sup>), lo que indica claramente que el dióxido de carbono se adsorbe de manera preferente sobre el agua y, por lo tanto, en estas condiciones, MIL-53(Al) no muestra una transición inmediata a su forma lt, adsorbiendo en su lugar dióxido de carbono. Por otro lado, los espectros FTIR del material funcionalizado NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) no mostraron evidencia de adsorción de CO<sub>2</sub>, sin embargo existen variaciones en los sistemas amino N-H y  $\mu_2$ -hidroxo O-H que se extiende junto con una ampliación general y aumento de la señal en el intervalo 3000-3600 cm<sup>-1</sup>. Estos cambios pueden atribuirse a la interacción de los grupos -NH<sub>2</sub> y -OH en los poros con el agua adsorbida y son consistentes con una transición de fase rápida de la forma ht a la lt en el material NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al). Por lo tanto, y en una excelente co-relación con los experimentos de adsorción dinámica realizados en este trabajo, el PCP NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) adsorbe

rápidamente agua en sus poros, saturando eficazmente el material y bloqueando los canales para la adsorción de  $\text{CO}_2$ . Por el contrario, la adsorción de agua en el material MIL-53(Al) es menos favorecida, provocando que sea más difícil que las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  saturen los poros, lo que permite una adsorción más eficiente de  $\text{CO}_2$ . Todas estas pruebas ponen en evidencia un marcado contraste con el comportamiento de estos materiales bajo condiciones anhidras, donde el  $\text{NH}_2$ -MIL 53(Al) muestra una capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  que su contraparte no funcionalizado MIL-53(Al).

Considerando todo lo anteriormente expuesto, se puede afirmar que estos resultados ponen de manifiesto como la afinidad en los poros (hidrofóbicos o hidrofílicos) dentro de un material puede tener efectos dramáticos en su adsorción global de  $\text{CO}_2$  con presencia de humedad. En concreto, muestran como un poro hidrófobo podría ayudar a mejorar y mantener la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  de un material bajo condiciones más realistas, es decir, semejantes a las que se presentan en un proceso de captura de  $\text{CO}_2$  en condiciones de postcombustión, donde la presencia del agua no puede ser eliminada.

## 9. Conclusiones

Se estudió la captura de CO<sub>2</sub> en los polímeros de coordinación porosos MIL-53(Al) y NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) en condiciones anhidras de 30 °C. Bajo estas condiciones, el material MIL-53(Al) mostró una captura total de dióxido de carbono de 3.5 % de ganancia en peso, mientras que para el PCP NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) fue de 4.9 % en peso.

Se analizaron también, las propiedades de captura de ambos materiales bajo diferentes condiciones de humedad relativa (5, 10 y 30 %) a una temperatura de 30 °C. Tanto en el MIL-53(Al) como en el NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) la captura máxima se obtuvo con un valor de humedad relativa del 5 %, donde la captura total de CO<sub>2</sub> fue de 6.0 y 4.6 % respectivamente. En el caso del polímero de coordinación poroso MIL-53(Al) se muestra un incremento de 1.7 veces en comparación con el experimento en condiciones anhidras; esta mejora se atribuye a efectos de confinamiento [53, 54, 55] en los poros del material inducidos por las moléculas de agua, que en combinación con los grupos funcionales hidroxilo ( $\mu_2$ -OH) y su direccionalidad (puentes de hidrógeno), permiten que el CO<sub>2</sub> encuentre un mejor empaquetamiento dentro de la estructura [56]. En contraste, el PCP NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) en condiciones de humedad relativa, muestra una disminución de 0.3 % en comparación con su comportamiento en condiciones anhidras. En general el material funcionalizado exhibe una mayor afinidad hacia el agua, debido a la presencia del grupo funcional amino, lo cual puede provocar la saturación de sus poros. De hecho, al ser expuesto a un valor del 30 % de HR, mostró una saturación prácticamente completa, haciendo que la captura de dióxido de carbono sea casi nula.

La captura de CO<sub>2</sub> para el MIL-53(Al) y el NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) en condiciones de 30 °C y 10 % de HR fue de 5.4 y 3.5 % respectivamente. Mientras que para valores de 30 °C y 30 % de humedad relativa, el MIL-53(Al) tuvo una captura de 4.6 %, mientras que el NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) capturó 0.5 %. Indicando que en ambos materiales, al aumentar el valor de la humedad relativa la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> disminuye.

Así pues, los experimentos de adsorción dinámica en combinación con los experimentos *in situ* de

FTIR mostraron que la hidrofobicidad en los poros de un material puede tener efectos considerables en su adsorción total de CO<sub>2</sub> en presencia de agua, en concreto, muestran cómo un poro hidrófobo podría ayudar a mejorar y mantener la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de un material en condiciones más realistas.

# Bibliografía

- [1] IPCC. *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*. 2014.
- [2] Julia Martínez and Adrián Fernández. *México y la participación de países en desarrollo en el régimen climático*. 2004.
- [3] David R. Tobergte and Shirley Curtis. *Climate Change 2013*, volume 53. 2013.
- [4] Meyer L. Bert M., Ogunlade D., Coninck H., Loos M. *La captación y el almacenamiento de dióxido de carbono*, volume 17. 2005.
- [5] Kenji Sumida, David L Rogow, Jarad a Mason, Thomas M Mcdonald, Eric D Bloch, Zoey R Herm, Tae-hyun Bae, and Jeffrey R Long. Carbon Dioxide Capture in Metal Organic Frameworks. *Chem. Rev.*, 112:724–781, 2012.
- [6] Shaozhou Li and Fengwei Huo. Metal–organic framework composites: from fundamentals to applications. *Nanoscale*, 7(17):7482–7501, 2015.
- [7] Gérard Férey. Hybrid porous solids: past, present, future. *Chem. Soc. Rev.*, 37(1):191–214, 2008.
- [8] Shuhei Furukawa, Julien Reboul, Stéphane Diring, Kenji Sumida, and Susumu Kitagawa. Structuring of metal–organic frameworks at the mesoscopic/macroscopic scale. *Chem. Soc. Rev.*, 43(16):5700–5734, 2014.
- [9] Hiroyasu Furukawa, Kyle E Cordova, Michael O’Keeffe, and Omar M Yaghi. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science (New York, N. Y.)*, 341(6149):1230444, 2013.

- [10] Christoph Janiak. Engineering coordination polymers towards applications. *Dalton Transactions*, pages 2781–2804, 2003.
- [11] Susumu Kitagawa, Ryo Kitaura, and Shin-ichiro Noro. Functional porous coordination polymers. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 43(18):2334–2375, 2004.
- [12] Omar K. Farha, Ibrahim Eryazici, Nak Cheon Jeong, Brad G. Hauser, Christopher E. Wilmer, Amy A. Sarjeant, Randall Q. Snurr, Sonbinh T. Nguyen, A. Özgür Yazaydin, and Joseph T. Hupp. Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: Is the sky the limit? *Journal of the American Chem. Soc.*, 134(36):15016–15021, 2012.
- [13] Seth M Cohen. Postsynthetic methods for the functionalization of metal-organic frameworks *Chem. Rev.*, 112(2):970–1000, 2012.
- [14] O M Yaghi, O' Keeffe M, N W Ockwig, H K Chae, M Eddaoudi, and J Kim. Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, 423(6941):705–714, 2003.
- [15] Felipe Gándara. Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 108(3):190–196, 2012.
- [16] David J Tranchemontagne, José L Mendoza-Cortés, Michael O'Keeffe, and Omar M Yaghi. Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.*, 38(5):1257–1283, 2009.
- [17] Hiroyasu Furukawa, Yong Bok Go, Nakeun Ko, Young Kwan Park, Fernando J. Uribe-Romo, Jaheon Kim, Michael O'Keeffe, and Omar M Yaghi. Isoreticular expansion of metal-organic frameworks with triangular and square building units and the lowest calculated density for porous crystals. *Inorg. Chem.*, 50(18):9147–9152, 2011.
- [18] Norbert Stock and Shyam Biswas. Synthesis of Metal-Organic Frameworks ( MOFs ): Routes to Various. *Chem. Rev.*, 112:933–969, 2012.
- [19] Chandan Dey and Tanay Kundu. Crystalline metal-organic frameworks ( MOFs ): synthesis , structure and function. *Acta Cryst.*, B70:3–10, 2014.
- [20] Joseph E Mondloch, Olga Karagiari, Omar K Farha, and Joseph T Hupp. Activation of metal – organic framework materials. *Cryst. Eng. Comm.*, 15:9258–9264, 2013.

- [21] Alexander U. Czaja, Natalia Trukhan, and Ulrich Müller. Industrial applications of metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.*, 38(5):1284–1293, 2009.
- [22] Nicholas C Burtch, Himanshu Jasuja, and Krista S Walton. Water Stability and Adsorption in Metal Organic Frameworks. *Chem. Rev.*, 114:10575–10612, 2014.
- [23] Satoru Shimomura, Sareeya Bureekaew, and Susumu Kitagawa. Porous Coordination Polymers Towards Gas Technology. *Struct. Bond.*, 132:51–86, 2009.
- [24] Ricardo A. Peralta, Brenda Alcántar-Vázquez, Mayra Sánchez-Serratos, Eduardo González-Zamora, and Ilich A. Ibarra. Carbon dioxide capture in the presence of water vapour in InOF-1. *Inorg. Chem. Front.*, 2(10):898–903, 2015.
- [25] Maximiliano R Gonzalez, Juan H Gonzalez-Estefan, Hugo A Lara-Garcia, Pedro Sanchez-Camacho, Elena I Basaldella, Heriberto Pfeiffer, and Ilich A Ibarra. Separation of  $CO_2$  from  $CH_4$  and  $CO_2$  capture in the presence of water vapour in NOTT-400. *New J. Chem.*, 400(257), 2015.
- [26] Franck Millange, Nathalie Guillou, Richard I Walton, Jean-Marc Grenèche, Irène Margiolaki, and Gérard Férey. Effect of the nature of the metal on the breathing steps in MOFs with dynamic frameworks. *Chem Comm. (Cambridge, England)*, (39):4732–4734, 2008.
- [27] Christoph Janiak and Jana K Vieth. MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs). *New Journal of Chem.*, 34(11):2366–2388, 2010.
- [28] P Serra-Crespo, M A Van Der Veen, E Gobechiya, K Houthoofd, Y Filinchuk, C E A Kirschhock, J A Martens, B F Sels, D E De Vos, F Kapteijn, and J Gascon.  $NH_2$ -MIL-53(Al): A high-contrast reversible solid-state nonlinear optical switch. *Journal of the American Chem. Soc.*, 134(20):8314–8317, 2012.
- [29] Yue Zhang, Bryan E G Lucier, and Yining Huang. Deducing  $CO_2$  motion, adsorption locations and binding strengths in a flexible metal-organic framework without open metal sites. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18(12), 2015.

- [30] An Ghysels, Louis Vanduyfhuys, Matthias Vandichel, Michel Waroquier, Veronique Van Speybroeck, and Berend Smit. On the thermodynamics of framework breathing: A free energy model for gas adsorption in MIL-53. *Journal of Phys. Chem.*, 117(22):11540–11554, 2013.
- [31] Chemical Reviews. Introduction to Metal Organic Frameworks. *Chemical Reviews*, 112:673–674, 2012.
- [32] J M Salazar, G Weber, J M Simon, I Bezverkhyy, J P Bellat, J M Salazar, G Weber, J M Simon, I Bezverkhyy, and J P Bellat. Characterization of adsorbed water in MIL-53 ( Al ) by FTIR spectroscopy and ab-initio calculations. *The Journal of Chem. Phys.* 142:124702, 2015.
- [33] Shyam Biswas, Sarah Couck, Dmytro Denysenko, Asamanjoy Bhunia, Maciej Grzywa, Joeri F M Denayer, Dirk Volkmer, Christoph Janiak, and Pascal Van Der Voort. Sorption and breathing properties of difluorinated MIL-47 and Al-MIL-53 frameworks. *Microporous and Mesoporous Materials*, 181:175–181, 2013.
- [34] Anne Boutin, Sarah Couck, François-xavier Coudert, Pablo Serra-crespo, Jorge Gascon, Freek Kapteijn, Alain H Fuchs, and Joeri F M Denayer. Microporous and Mesoporous Materials Thermodynamic analysis of the breathing of amino-functionalized MIL-53 ( Al ) upon  $CO_2$  adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 140(1-3):108–113, 2011.
- [35] Yun Liu, Jae Hyuk Her, Anne Dailly, Anibal J. Ramirez-Cuesta, Dan A. Neumann, and Craig M. Brown. Reversible structural transition in MIL-53 with large temperature hysteresis. *Journal of the American Chem. Soc.*, 130(35):11813–11818, 2008.
- [36] Gérard Férey, Michel Latroche, Christian Serre, Franck Millange, Thierry Loiseau, and Annick Percheron-Guégan. Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate  $M(OH)(O_2C-C_6H_4-CO_2)$  ( $M = Al^{3+}, Cr^{3+}$ ), MIL-53. *Chem. Comm. (Cambridge, England)*, (24):2976–2977, 2003.
- [37] Thierry Loiseau, Christian Serre, Clarisse Huguenard, Gerhard Fink, Francis Taulelle, Marc Henry, Thierry Bataille, and Gérard Férey. A rationale for the large breathing of the porous aluminum terephthalate (MIL-53) upon hydration. *Chem. (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 10(6):1373–1382, 2004.

- [38] Antonio Zárata, Ricardo A. Peralta, Peter A. Bayliss, Rowena Howie, Mayra Sánchez-Serratos, Paulina Carmona-Monroy, Diego Solis-Ibarra, Eduardo González-Zamora, and Ilich A. Ibarra. CO<sub>2</sub> capture under humid conditions in NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al): the influence of the amine functional group. *RSC Advances*, 6(12):9978–9983, 2016.
- [39] Tim Ahnfeldt, Daniel Gunzelmann, Thierry Loiseau, Dunja Hirsemann, Jürgen Senker, Gerard Férey, and Norbert Stock. Synthesis and modification of a functionalized 3D open-framework structure with MIL-53 topology. *Inorg. Chem.*, 48(7):3057–3064, 2009.
- [40] Christian Serre, Sandrine Bourrelly, Alexandre Vimont, Naseem A. Ramsahye, Guillaume Maurin, Philip L. Llewellyn, Marco Daturi, Yaroslav Filinchuk, Olivier Leynaud, Paul Barnes, and Gérard Férey. An explanation for the very large breathing effect of a metal-organic framework during CO<sub>2</sub> adsorption. *Advanced Materials*, 19(17):2246–2251, 2007.
- [41] Sarah Couck, Joeri F M Denayer, Gino V Baron, Tom Re, and Jorge Gascon. An Amine-Functionalized MIL-53 Metal - Organic Framework with Large Separation Power for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. *J. Am. Chem. Soc.*, 53:6326–6327, 2009.
- [42] F Zhang, X Q Zou, X Gao, S J Fan, F X Sun, H Ren, and G S Zhu. Hydrogen Selective NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) MOF Membranes with High Permeability. *Advanced Functional Materials*, 22(17):3583–3590, 2012.
- [43] E García-Pérez, P Serra-Crespo, S Hamad, F Kapteijn, and J Gascon. Molecular simulation of gas adsorption and diffusion in a breathing MOF using a rigid force field. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(30):16060, 2014.
- [44] Bjørnar Arstad, Helmer Fjellvåg, Kjell Ove Kongshaug, Ole Swang, and Richard Blom. Amine functionalised metal organic frameworks (MOFs) as adsorbents for carbon dioxide. *Adsorption*, 14(6):755–762, 2008.
- [45] Eli Stavitski, Evgeny A. Pidko, Sarah Couck, Tom Remy, Emiel J M Hensen, Bert M. Weckhuysen, Joeri Denayer, Jorge Gascon, and Freek Kapteijn. Complexity behind CO<sub>2</sub> capture on NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al). *Langmuir*, 27(7):3970–3976, 2011.
- [46] Pablo Serra-Crespo, Alla Dikhtiarenko, Eli Stavitski, Jana Juan-Alcañiz, Freek Kapteijn, François-Xavier Coudert, and Jorge Gascon. Experimental Evidence of Negative Linear Com-

- pressibility in the MIL-53 Metal-Organic Framework Family. *Cryst. Eng. Comm. / RSC*, 17(2):276–280, 2015.
- [47] Jorge Gascon, Ugur Aktay, Maria D. Hernandez-Alonso, G. P M van Klink, and Freek Kapteijn. Amino-based metal-organic frameworks as stable, highly active basic catalysts. *Journal of Catalysis*, 261(1):75–87, 2009.
- [48] Peter A. Bayliss, Ilich A. Ibarra, Eduardo Pérez, Sihai Yang, Chiu C. Tang, Martyn Poliakoff, and Martin Schröder. Synthesis of metal–organic frameworks by continuous flow. *Green Chem.*, 53:3796–3802, 2014.
- [49] Gregory R Medders and Francesco Paesani. Water Dynamics in Metal Organic Frameworks: Effects of Heterogeneous Confinement Predicted by Computational Spectroscopy. *Journal Phys. Chem*, 5:2897–2902, 2014.
- [50] I. P. O’koye, M Benham, and K M Thomas. Adsorption of Gases and Vapors on Carbon Molecular Sieves. *Langmuir*, 13(15):4054–4059, 1997.
- [51] Jérôme Canivet, Jonathan Bonnefoy, Cécile Daniel, Alexandre Legrand, Benoit Coasne, and David Farrusseng. Structure–property relationships of water adsorption in metal organic frameworks. *New Journal of Chem.*, 38(7):3102, 2014.
- [52] J. Raziel Álvarez, Ricardo A. Peralta, Jorge Balmaseda, Eduardo González-Zamora, and Ilich A. Ibarra. Water adsorption properties of a Sc(ii) porous coordination polymer for  $CO_2$  capture applications. *Inorg. Chem. Front.*, 2(12):1080–1084, 2015.
- [53] Ngoc Linh Ho, Fabien Porcheron, and Roland J M Pellenq. Experimental and molecular simulation investigation of enhanced  $CO_2$  solubility in hybrid adsorbents. *Langmuir*, 26(16):13287–13296, 2010.
- [54] Linh Ngoc Ho, Javier Perez Pellitero, Fabien Porcheron, and Roland J Pellenq. Enhanced  $CO_2$  Solubility in Hybrid MCM-41 : Molecular Simulations and Experiments. *Langmuir.*, 27:8187–8197, 2011.
- [55] Linh Ngoc Ho, Stéphanie Clauzier, Yves Schuurman, David Farrusseng, and Benoit Coasne. Gas uptake in solvents confined in mesopores: Adsorption versus enhanced solubility. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(14):2274–2278, 2013.

- [56] Gregory E. Cmarik, Min Kim, Seth M. Cohen, and Krista S. Walton. Tuning the adsorption properties of uio-66 via ligand functionalization. *Langmuir*, 28(44):15606–15613, 2012.
- [57] 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. *Accounts of Chem. Research*, 34(4):319–330, 2001.
- [58] Yu-ri Lee, Jun Kim, and Wha-seung Ahn. Synthesis of metal-organic frameworks : A mini review. *Korean J. Chem. Eng.*, 30(9):1667–1680, 2013.
- [59] Jian-rong Li, Julian Sculley, and Hong-cai Zhou. Metal Organic Frameworks for Separations. *Chem. Rev.*, 112:869–932, 2012.
- [60] Jia Liu, Feng Zhang, Xiaoqin Zou, Guangli Yu, Nian Zhao, Songjie Fan, and Guangshan Zhu. Environmentally friendly synthesis of highly hydrophobic and stable MIL-53 MOF nanomaterials. *Chem. Comm. (Cambridge, England)*, 49(67):7430–2, 2013.
- [61] Sandrine Bourrelly, Philip L. Llewellyn, Christian Serre, Franck Millange, Thierry Loiseau, and Gérard Férey. Different adsorption behaviors of methane and carbon dioxide in the isotopic nanoporous metal terephthalates MIL-53 and MIL-47. *Journal of the American Chem. Soc.*, 127(39):13519–13521, 2005.
- [62] Volker Haigis, Francois Xavier Coudert, Rodolphe Vuilleumier, Anne Boutin, and Alain H. Fuchs. Hydrothermal Breakdown of Flexible Metal-Organic Frameworks: A Study by First-Principles Molecular Dynamics. *Journal of Phys. Chem. Letters*, 6(21):4365–4370, 2015.
- [63] Fabrice Salles, Sandrine Bourrelly, Herve Jovic, Thomas Devic, Vincent Guillerm, Philip Llewellyn, Christian Serre, Gérard Férey, Guillaume Maurin. Molecular Insight into the Adsorption and Diffusion of Water in the Versatile Hydrophilic/Hydrophobic Flexible MIL-53( Cr ) MOF. *Journal Phys. Chem.*, 115:10764–10776, 2011.



# Apéndice: Publicación de este trabajo en RSC Advances

El trabajo que se expone en esta tesis fue aceptado por la revista RSC Advances y publicado el 19 de enero del 2016. Para la comodidad del lector se deja en las siguientes paginas para su consulta.

## **CO<sub>2</sub> capture under humid conditions in NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al): the influence of the amine functional group**

**Antonio Zárate**, Ricardo A. Peralta, Peter A. Bayliss, Rowena Howie, Mayra Sánchez-Serratos, Paulina Carmona-Monroy, Diego Solis-Ibarra, Eduardo González Zamora and Ilich A. Ibarra.

**RSC Adv.**, 2016, **6**, 9978

DOI:10.1039/c5ra26517g

Cite this: *RSC Adv.*, 2016, 6, 9978

## CO<sub>2</sub> capture under humid conditions in NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al): the influence of the amine functional group†

Antonio Zárate,<sup>‡a</sup> Ricardo A. Peralta,<sup>‡a</sup> Peter A. Bayliss,<sup>b</sup> Rowena Howie,<sup>b</sup> Mayra Sánchez-Serratos,<sup>a</sup> Paulina Carmona-Monroy,<sup>a</sup> Diego Solis-Ibarra,<sup>\*a</sup> Eduardo González-Zamora<sup>\*c</sup> and Ilich A. Ibarra<sup>\*a</sup>

The hydrostable MIL-53(Al) and NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) CO<sub>2</sub> capture properties were confirmed by kinetic uptake experiments, under different humidity conditions with maximum CO<sub>2</sub> captures of approximately 6.0 wt% and 4.6 wt%, respectively, at 5% RH at 30 °C. In the case of MIL-53(Al) this corresponds to a 1.7-fold increase (CO<sub>2</sub> capture) in comparison to anhydrous conditions. NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) exhibited a considerably stronger affinity to water than MIL-53(Al), and its ability to capture CO<sub>2</sub>, under humid conditions, was significantly reduced. The *in situ* FTIR experiments show how the hydrophobicity of the pores within MIL-53(Al) enhanced and sustained the CO<sub>2</sub> adsorption capabilities of the material under more realistic CO<sub>2</sub> capture conditions.

Received 12th December 2015

Accepted 15th January 2016

DOI: 10.1039/c5ra26517g

www.rsc.org/advances

### Introduction

One of the main contributors to climate change (global warming) is carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) emission from fossil fuel combustion.<sup>1a</sup> Indeed, fossil fuel combustion provides more than 85% of the energy required for industrial applications.<sup>1b</sup> The CO<sub>2</sub> levels have increased, from 1990 to date, up to 45% (ref. 2) as a result of human activities *e.g.* steel production and coal-fired power plants.<sup>1</sup> Thus, the rigorous reduction of these CO<sub>2</sub> emissions is fundamental in order to minimise the risk that global warming represents to our society. One strategy towards reducing CO<sub>2</sub> emissions is to capture and permanently sequester CO<sub>2</sub>. To achieve this goal, the development of new methodologies for efficient CO<sub>2</sub> capture has been addressed by many international initiatives.<sup>3</sup> Poliakov<sup>4</sup> proposed 'the twelve principles of CO<sub>2</sub> chemistry' where CO<sub>2</sub> capture represents one of these principles (maximise integration) and thus, highly porous solid materials are very promising candidates for the solution of this worldwide task.

Metal-organic frameworks (MOFs) or porous coordination polymers (PCPs) have received significant attention as potentially valuable CO<sub>2</sub> capture media,<sup>5</sup> since these materials can be tailored as a function of the size, shape and chemical

composition of the pores.<sup>6</sup> One of the main limitations that PCPs show, when used as CO<sub>2</sub> capture materials, is their water instability.<sup>7,8</sup> For example H<sub>2</sub>O molecules could block the binding adsorption sites and as a result of it, these obstruct the adsorption of the desired target-molecules.<sup>8</sup> Additionally, water could reallocate the bound ligand, leading to the disintegration of the PCP structure.<sup>8</sup> Since moisture is always present in the environment, it must be considered for any adsorption and storage process. Therefore, water stability of PCPs is one key property for any CO<sub>2</sub> capture applications. As an example, industrial flue gas which results from the burning of fossil fuels, is typically saturated with 5–7% of H<sub>2</sub>O.<sup>9</sup>

Recently, there is a substantial amount of PCPs that have shown relatively good stability to water: NOTT-401,<sup>10</sup> MIL-100,<sup>11</sup> UiO-66,<sup>12</sup> InOF-1,<sup>13</sup> MIL-101,<sup>14</sup> MIL-53<sup>15</sup> and Cu(bcpmm)H<sub>2</sub>O.<sup>16</sup> Thus, some of these moisture-stable PCPs have been used in storage (H<sub>2</sub>O) technologies for arid environments,<sup>17</sup> proton conductivity<sup>18</sup> and heat-pumps chillers.<sup>19</sup>

The combined adsorption of CO<sub>2</sub> and water (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O) in PCPs has recently been investigated.<sup>20</sup> Commonly, the adsorption of water diminishes the CO<sub>2</sub> capture (adsorption). However, Walton,<sup>21</sup> LeVan<sup>22</sup> and Matzger<sup>23</sup> showed that when water adsorption in PCPs is controlled, this can increase the CO<sub>2</sub> capture in PCPs. Llewellyn<sup>24</sup> studied the CO<sub>2</sub> capture (under different relative humidity conditions) in the mesoporous material entitled MIL-100(Fe), and an outstanding 5-fold enhance in the CO<sub>2</sub> uptake was achieved. In a comprehensive study about the effect of the functional group on the adsorption behaviour, Walton<sup>25</sup> exhibited how the amine functional group acts as a directing agent for the H<sub>2</sub>O molecules within the pores of the UiO-66 series, which provided more efficient packing. Moreover, Yaghi *et al.*<sup>17</sup> suggested that the existence of hydroxyl

<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

† Electronic supplementary information (ESI) available: TGA data, PXRD data and kinetic CO<sub>2</sub> experiments. See DOI: 10.1039/c5ra26517g

‡ These authors contributed equally to this work.

## Paper

functional groups, inside the porous material, increases the affinity of PCPs for H<sub>2</sub>O.

Férey<sup>26</sup> reported for the very first time the MIL-53 porous coordination polymer series. Particularly, the Al(III) based version of MIL-53, entitled MIL-53(Al), is water stable<sup>45</sup> and in a previous work,<sup>27</sup> we reported the enhanced CO<sub>2</sub> capture properties in the presence of water in MIL-53(Al). Thus, in here we selected the amine functionalised MIL-53(Al), NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al), to study the CO<sub>2</sub> sequestration under humid conditions and we made a comparison with the non-functionalised material, MIL-53(Al). NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al), first reported by Blom *et al.*,<sup>28</sup> is constructed by infinite trans chains of corner-sharing (*via* OH groups, μ<sub>2</sub>-OH) AlO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> octahedra interconnected by NH<sub>2</sub>-BDC<sup>2-</sup> ligands (NH<sub>2</sub>-BDCH<sub>2</sub> = 2-amino-terephthalic acid, Fig. 1). Thus, three dimensional microporous framework structure is formed with diamond-shaped one dimensional channels (Fig. 1). The material NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) has previously exhibited very interesting CO<sub>2</sub> adsorption properties<sup>28,29</sup> and it also has provided promising results in research fields such as heterogeneous catalysis,<sup>30</sup> nonlinear optics<sup>31</sup> and negative compressibility.<sup>32</sup>

## Experimental section

We previously reported a continuous flow methodology for the synthesis of PCPs in pure water.<sup>33</sup> Thus, MIL-53(Al) and NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) were synthesised using this approach and calcined (extraction of terephthalic and 2-amino-terephthalic acid from the pores) in an oven at 330 °C for 3 days. These samples were labelled as post-synthesised. Thermogravimetric analyses (see Fig. S1, ESI†) and bulk powder X-ray diffraction (PXRD) patterns (see Fig. S2, ESI†) of the post-synthesised MIL-53(Al) and NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) samples, corroborated that the framework structures of these materials were preserved upon the removal of terephthalic and 2-amino-terephthalic acid. It is worth to mention that, as previously reported,<sup>26b</sup> the post-synthesised samples of MIL-53(Al) and NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) correspond to the lt form (room temperature in which water is located within the channels).<sup>26b</sup> N<sub>2</sub> adsorption isotherms for activated MIL-53(Al) and NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al), corresponding to the calcined form (ht)<sup>26b</sup> empty channels,<sup>26b</sup> (180 °C under vacuum for 12 h) at 77 K were employed 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> and 780 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectively. In the case of MIL-53(Al), the BET surface area of 1096 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> is consistent with previously reported values that range between 1270 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> and

933 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.<sup>26,33</sup> For sample NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al), the surface area (BET) calculated as 780 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, is lower to the value reported by Blom *et al.*<sup>28</sup> of 960 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> and higher than the value reported by Gascon and co-workers<sup>30</sup> of 675 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Guo *et al.*<sup>29f</sup> showed how the synthesis conditions (modifying the ratio of water in the DMF–water mixed solvent system) have a considerable impact on the crystal size and morphology of the material NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) which is directly observed on the BET surface area from values of 950 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> to 1882 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.<sup>29f</sup> Thus, although our BET surface value (780 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) is in the lower end of the values reported in the literature, the rapid synthesis of NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) in only water<sup>33</sup> represents a greener methodology with an excellent potential for scale-up.

Kinetic uptake experiments were performed using a thermobalance (Q500 HR, from TA) at room temperature (30 °C) with a constant CO<sub>2</sub> flow (60 mL min<sup>-1</sup>). Post-synthesised samples of MIL-53(Al) and NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) were placed inside the thermobalance and activated by heating from room temperature to 180 °C for 1 h and under a flow of N<sub>2</sub> gas (calcined form, ht).<sup>26b</sup> After the activated sample was cooled down, the temperature was set to 30 °C and a constant CO<sub>2</sub> flow (60 mL min<sup>-1</sup>) was carried out. With a humidity-controlled thermobalance (Q5000 SA, from TA) kinetic uptake experiments at 30 °C with a constant CO<sub>2</sub> flow (60 mL min<sup>-1</sup>) were performed on activated samples (180 °C for 1 h and under a flow of N<sub>2</sub> gas) of MIL-53(Al) and NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al).

Ambient conditions (20 °C and 50% RH) Fourier transform Infrared (FTIR) spectroscopy spectra were obtained on a Bruker Alpha spectrometer equipped with an attenuated total reflectance (ATR) accessory at room temperature in the range 500–4000 cm<sup>-1</sup>. For these experiments activated samples of MIL-53(Al) and NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al), (calcined form, ht)<sup>26b</sup> were placed on the spectrometer and their behaviour under ambient conditions was monitored by consecutive FTIR measurements (every five minutes) until no change was observed.

## Results and discussion

First, dynamic and isothermal (30 °C) CO<sub>2</sub> experiments were performed on MIL-53(Al) and NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) (see Experimental). Fig. 2 shows the kinetic uptake experiments at 30 °C, where weight gain, represents the amount of CO<sub>2</sub> captured in both materials. Then, the maximum CO<sub>2</sub> uptake for MIL-53(Al) and

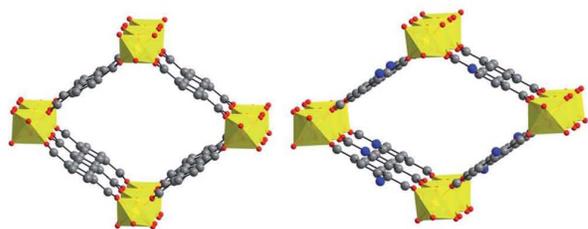


Fig. 1 Crystal structures of ht MIL-53(Al) and ht NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al). Aluminium: yellow; oxygen: red; carbon: grey; nitrogen: blue. Hydrogen atoms omitted for clarity.

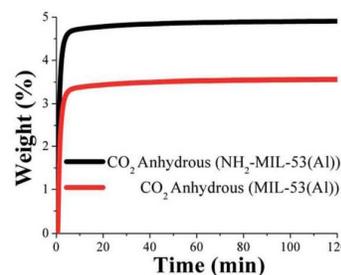


Fig. 2 Kinetic uptake experiments performed at 30 °C with a CO<sub>2</sub> flow of 60 mL min<sup>-1</sup>.

NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) were found to be 3.5 wt% and 4.9 wt%, respectively, which were reached after only 10 min and remained constant until 120 min, when the experiment was finished. The amine functionalised NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) has previously shown to enhance the CO<sub>2</sub> uptake over the non-functionalised material.<sup>28</sup> Interestingly, Gascon and co-workers<sup>34</sup> demonstrated that this CO<sub>2</sub> enhancement is not due to the direct interaction of the amine functional (-NH<sub>2</sub>) group with adsorbed CO<sub>2</sub>; instead, the presence of the amine modulates the 'breathing' behaviour of NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al), which is, the flexibility of the framework. Thus, the amine favours the narrow-pore structure conformation in which, the interactions of the specific adsorbates (e.g. CO<sub>2</sub>) with the pore walls are higher than for the parent MIL-53(Al), affording higher CO<sub>2</sub> uptake.

Kinetic isotherm experiments at 30 °C and different relative humidities (5, 10 and 30% RH) were carried out. We chose these RH values based upon the investigation of water confined in the isostructural material MIL-53(Cr), proposed by Paesani.<sup>35a</sup> Through computational infrared spectroscopy, they showed<sup>35a</sup> that H<sub>2</sub>O molecules (at low water loadings) interact strongly with the pore walls of this material, MIL-53(Cr), *via* hydrogen bonding between the μ<sub>2</sub>-OH functional group and H<sub>2</sub>O, whereas intermolecular interactions between H<sub>2</sub>O molecules become considerably stronger at higher loading. Haigis<sup>35b</sup> postulated by molecular dynamics (MD) that water molecules can form hydrogen bonds with the bridging hydroxo functional groups (μ<sub>2</sub>-OH) depending on the water loading in the material MIL-53(Cr). In addition, Maurin *et al.*<sup>36</sup> demonstrated by GCMC simulations, in the same material MIL-53(Cr), that at low H<sub>2</sub>O loadings, the water molecules are homogeneously distributed inside all the pores of the material. Our hypothesis is that at low water loadings, the channels within the materials MIL-53(Al) and NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) supply a template (with μ<sub>2</sub>-OH and μ<sub>2</sub>-OH + -NH<sub>2</sub> functional groups, respectively) for a more efficiently packing of H<sub>2</sub>O molecules and thus, these H<sub>2</sub>O molecules can then hydrogen-bond to the CO<sub>2</sub> molecules enhancing the total CO<sub>2</sub> capture.

Then, an activated MIL-53(Al) sample, ht form,<sup>26b</sup> (180 °C for 1 h and under a flow of N<sub>2</sub> gas) was stabilised at 30 °C and 5% RH. After the equilibrium was reached a constant CO<sub>2</sub> flow (60 mL min<sup>-1</sup>) was carried out (see Fig. 3, left). The continuous weight gain (only H<sub>2</sub>O) starts at 0 min and stabilised at around 25 min. Differently, under anhydrous conditions the CO<sub>2</sub> uptake quickly reached stability (10 min, see Fig. 3). Since the diffusion

coefficient of water is smaller than CO<sub>2</sub>, the vapour adsorption (water) process takes considerably more time to reach stability than the gas adsorption process in microporous materials.<sup>37</sup> Then, from 25 min to 165 min the H<sub>2</sub>O uptake (0.5 wt%), which is in good agreement with water adsorption isotherms,<sup>38</sup> was invariable (plateau). Next, at 165 min the CO<sub>2</sub> flow (60 mL min<sup>-1</sup>) was opened and a quick weight increase was observed and reached stability at approximately 200 min (see Fig. 3, left). As we previously observed,<sup>39</sup> the adsorbed amount of H<sub>2</sub>O is unchanged after the dosing of H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> vapour-gas mixture. Then, from 200 min to the end of the experiment (350 min), the maximum amount of CO<sub>2</sub> captured (taking into consideration the water uptake of 0.5 wt%) corresponded to 6.0 wt%. Thus, the CO<sub>2</sub> capture was approximately 1.7-fold increased when applying 5% RH conditions. This CO<sub>2</sub> capture enhancement, in the presence of RH, can be attributed to CO<sub>2</sub> confinement effects induced by H<sub>2</sub>O molecules.<sup>40</sup>

On an activated sample (ht form)<sup>26b</sup> of NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al), *vide infra*, kinetic CO<sub>2</sub> uptake experiments were carried out at 30 °C and 5% RH. In Fig. 3 (right) the kinetic uptake experiment is shown for NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) where the constant water weight increase begins at 0 min and stabilises at approximately 50 min. From 50 to 165 min the water uptake was constant and equal to 1.6 wt% (in good agreement with the water adsorption isotherms<sup>38</sup>). Next, the CO<sub>2</sub> flow (60 mL min<sup>-1</sup>) was started and a sharp weight uptake was observed (see Fig. 3 right). The stabilisation was achieved at around 200 min with a total CO<sub>2</sub> capture of 4.6 wt%. This capture, under relative humidity conditions (4.9 wt%) representing a 0.3 wt% decrease.

From these kinetic uptake experiments (at 5% RH) on samples MIL-53(Al) and NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) it is clear that the material with the amine functional group (NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al)) adsorbs more water than the non-functionalised (MIL-53(Al)), 1.6 and 0.5 wt%, respectively, suggesting that the affinity for water of the material NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) is considerably higher than for MIL-53(Al). In order to confirm this experimental evidence, we decided to run more kinetic CO<sub>2</sub> uptake isotherm experiments on MIL-53(Al) and NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al). First, at 30 °C and 10% RH, MIL-53(Al) and NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al), Fig. 4, showed water uptakes (plateau zone of the isotherm) of 1.0 wt% and 3.3 wt%, respectively and in good agreement with water adsorption isotherms,<sup>38</sup> with stabilisation

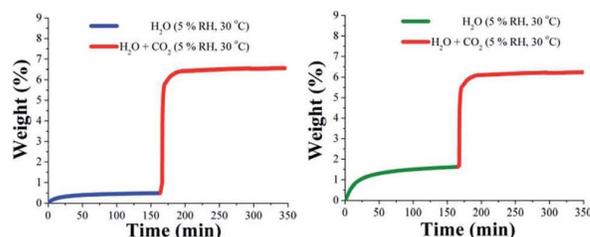


Fig. 3 Kinetic uptake experiments carried out at 30 °C and 5% RH for (left) MIL-53(Al), with H<sub>2</sub>O (blue line) and H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> (red line); (right) NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al), with H<sub>2</sub>O (green line) and H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> (red line).

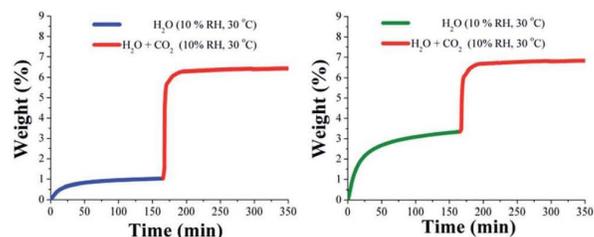


Fig. 4 Kinetic uptake experiments carried out at 30 °C and 10% RH for (left) MIL-53(Al), with H<sub>2</sub>O (blue line) and H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> (red line); (right) NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al), with H<sub>2</sub>O (green line) and H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> (red line).

## Paper

times of 50 min and 100 min, respectively (see Fig. 4). After the CO<sub>2</sub> flow was switched on, total CO<sub>2</sub> uptakes were 5.4 wt% for MIL-53(Al) and 3.5 wt% for NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al), with a stabilisation time of 200 min for both isotherms (Fig. 4).

Finally, kinetic CO<sub>2</sub> uptake isotherm experiments on MIL-53(Al) and NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) at 30 °C and 30% RH were performed (Fig. 5). Then, the water uptakes for MIL-53(Al) and NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) were found to be 2.1 wt% and 7.0 wt%, respectively, consistent with water adsorption isotherms.<sup>38</sup> In the case of sample MIL-53(Al) the stabilisation time is approximately 100 min (Fig. 5, left) and for sample NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) there is not a clear stabilisation time since the isotherm did not show a plateau (see Fig. 5, right). After the CO<sub>2</sub> was started, the total CO<sub>2</sub> uptakes were 4.6 wt% for MIL-53(Al) and 0.5 wt% for NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al). The stabilisation times for MIL-53(Al) were 200 min and for NH<sub>2</sub>-MIL-53 of approximately 220 min.

While increasing the relative humidity on the kinetic uptake experiments, in both MIL-53(Al) and NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) materials, their ability to capture CO<sub>2</sub> was undoubtedly reduced. In the case of MIL-53(Al), as we previously reported,<sup>27</sup> the presence of water within the micropores of the material enhances the CO<sub>2</sub> capture, and in the present work, the optimal relative humidity was found to be 5% RH (6.0 wt% CO<sub>2</sub> captured). In contrast, the presence of water in NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) did not favour the CO<sub>2</sub> capture even at low amounts (5% RH). From the dynamic and isothermal experiments it is possible to conclude that the material NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) exhibits a considerable stronger affinity to water than the non-functionalised material (MIL-53(Al)) and as a consequence of it, at 30 RH% the material was practically saturated with water leaving no room to the CO<sub>2</sub> molecules, resulting in a very reduced ability to capture CO<sub>2</sub> (only 0.5 wt%) in contrast to anhydrous conditions (4.9 wt%). In addition, due to the preference for the contracted structure (narrow-pore) that the amine functional group (-NH<sub>2</sub>) enforces<sup>34</sup> to the material NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al), the accessibility to the pores is lower than in the non-functionalised material (MIL-53(Al)) which results in lower H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> captures at different 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 (MIL-53(Al) and NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al)) after CO<sub>2</sub> capture experiments (see Fig. S3 and S4, ESI<sup>†</sup>), which demonstrated that the crystallinity and the surface area of the samples were retained. The PXRD measurements were carried on samples at room temperature, meaning the lt form.<sup>26b</sup>

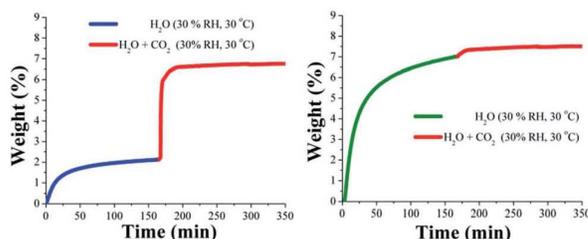


Fig. 5 Kinetic uptake experiments carried out at 30 °C and 30% RH for (left) MIL-53(Al), with H<sub>2</sub>O (blue line) and H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> (red line); (right) NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al), with H<sub>2</sub>O (green line) and H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> (red line).

Since it is necessary to activate (see above) the samples for the BET surface area determination, the form was calcined or ht.<sup>26b</sup>

We then hypothesised that the different behaviour of these materials in the presence and absence of water can be explained in terms of the hydrophobicity of the pore surface in the PCPs and not in terms of the surface area, pore size or CO<sub>2</sub> adsorption under anhydrous conditions. Specifically, the polar NH<sub>2</sub> functionality in NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) makes the pore surfaces hydrophilic in nature, facilitating water diffusion across the pores of the material and providing additional binding sites for the incoming water, effectively blocking the pores and precluding CO<sub>2</sub> capture. On the other hand, the more hydrophobic nature of the pores and the scarcity of water binding-sites in the non-functionalised MIL-53(Al) hinder water diffusion therefore limiting water adsorption and leaving room for CO<sub>2</sub>.

To further investigate the kinetic behaviour of the adsorption process and prove our hypothesis we performed *in situ* Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy under ambient conditions (20 °C and 50% RH). The experiments were performed on activated samples (ht form)<sup>26b</sup> that were open to the atmosphere and immediately placed on the spectrometer to collect the first spectra ( $T = 0$ , Fig. 6). Then a spectrum was collected every five minutes until no further change was observed. Under these conditions, the samples were simultaneously exposed to ambient humidity, nitrogen, oxygen and small amounts of other gases, among which is CO<sub>2</sub> (approximately 400 ppm). The FTIR spectra of the non-functionalised MIL-53(Al) showed minor changes in the O–H region (3000–3600 cm<sup>-1</sup>), meaning that little to no water was adsorbed under these conditions. Conversely, there is an increase in the CO<sub>2</sub> stretching band (2358 cm<sup>-1</sup>), which clearly indicates that CO<sub>2</sub> is the preferred adsorbate over water and therefore, under these conditions, MIL-53(Al) does not immediately transition into its lt (hydrated) form, and it instead adsorbs CO<sub>2</sub>. On the other hand, the FTIR spectra of NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) showed no evidence for CO<sub>2</sub> absorption, however there is a shift in the frameworks amino N–H and  $\mu_2$ -hydroxo O–H stretches along with a general broadening and signal increase of the overall 3000–3600 cm<sup>-1</sup> region. These changes can be attributed to the interaction of the NH<sub>2</sub> and OH groups in the pores with the

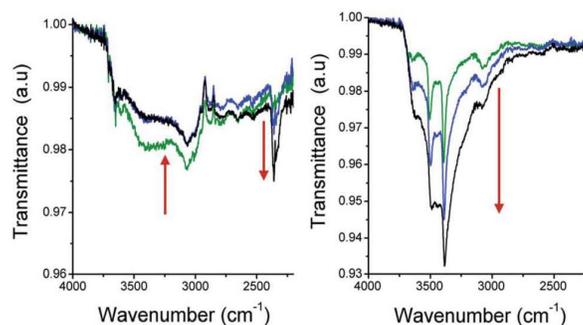


Fig. 6 FTIR spectra of activated samples of (left) MIL-53(Al), and (right) NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al), under atmospheric conditions (20 °C and 50% RH). The green lines shows the spectra at  $T = 0$  spectra, blue is at  $T = 10$  min and the black one shows the spectra at  $T = 30$  min (saturated).

adsorbed water and are consistent with a rapid phase transition from the ht to lt form of NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al).<sup>29d</sup> Therefore, and in good agreement with our kinetic uptake experiments, NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) rapidly adsorbs water effectively saturating the material and blocking its pores for CO<sub>2</sub> adsorption. Conversely, water adsorption by MIL-53(Al) is less favoured thus, allowing CO<sub>2</sub> to be adsorbed on the material. These results are in sharp contrast to the behaviour of these materials under anhydrous conditions, where NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) adsorbs more CO<sub>2</sub> than its non-functionalised counterpart MIL-53(Al).<sup>29</sup>

These results highlight how the hydrophobicity of the pores within a material can have dramatic effects on its overall CO<sub>2</sub> adsorption under humid conditions. Specifically, they show how an hydrophobic pore might help enhance and sustain CO<sub>2</sub> capture capabilities of a material under more realistic conditions.

## Conclusions

The hydrostable Al(III) coordination polymers MIL-53(Al) and NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) exhibited, by kinetic isotherm CO<sub>2</sub> experiments, a total CO<sub>2</sub> uptake of 3.5 wt% and 4.9 wt%, respectively, at 30 °C. The CO<sub>2</sub> capture properties were evaluated on both materials, MIL-53(Al) and NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al), under different relative humidity conditions (5, 10 and 30% RH) at 30 °C, showing maximum CO<sub>2</sub> captures of approximately 6.0 wt% and 4.6 wt%, respectively, at 5% RH. In the case of MIL-53(Al) this CO<sub>2</sub> capture under humid conditions corresponds to a 1.7-fold increase in comparison to anhydrous conditions. This CO<sub>2</sub> capture enhancement is attributed to CO<sub>2</sub> confinement effects induced by H<sub>2</sub>O<sup>40</sup> which occur within the micropores of MIL-53(Al) and in combination with the directing effect of the hydroxo functional groups (μ<sub>2</sub>-OH) permit CO<sub>2</sub> to be accommodated more efficiently.<sup>25</sup> Conversely, for sample NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) the capture of CO<sub>2</sub> under relative humidity conditions afforded a decrease of approximately 0.3 wt% when compared to anhydrous conditions. Since NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) showed a considerable stronger affinity to water than the non-functionalised material, its ability to capture CO<sub>2</sub> under humid conditions is significantly reduced and at 30 RH% the material was essentially saturated with water leaving no room to CO<sub>2</sub> molecules.

The kinetic uptake experiments in combination with *in situ* FTIR experiments show how the hydrophobicity of the pores within a material can have dramatic effects on its overall CO<sub>2</sub> adsorption under humid conditions, specifically, they show how an hydrophobic pore might help enhance and sustain CO<sub>2</sub> adsorption capabilities of a material under more realistic conditions.

## Acknowledgements

The authors thank Dr A. Tejada-Cruz (X-ray; IIM-UNAM), CONACyT Mexico (212318), PAPIIT UNAM Mexico (IN100415) for financial support. E. G-Z. thanks CONACyT (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. and R. A. H. for EPSRC funding. We thank Prof. M. Schröder and Prof. M. Poliakoff for their encouragement.

## Notes and references

- (a) S. Chu, *Science*, 2009, **325**, 1599; (b) R. S. Haszeldine, *Science*, 2009, **325**, 1647.
- J. Johnson, *Chem. Eng. News*, 2012, **90**, 8.
- D. M. Alessandro, B. Smit and J. R. Long, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 6058.
- M. Poliakoff, W. Leitner and E. S. Streng, *Faraday Discuss.*, 2015, **183**, 9.
- (a) J. R. Li, R. J. Kuppler and H. C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1477; (b) S. Ma and H.-C. Zhou, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 44; (c) O. K. Farha, Y.-S. Bae, B. G. Hauser, A. M. Spokoyny, R. Q. Snurr, C. A. Mirkin and J. T. Hupp, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 1056.
- (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; (c) I. A. Ibarra, K. E. Tan, K. V. M. Lynch and S. M. Humphrey, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 3920.
- J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem and R. R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 15834.
- J. Cavinat, A. Feteeva, Y. Guo, B. Coasne and D. Farrusseng, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5594.
- K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae and J. R. Long, *Chem. Rev.*, 2011, **112**, 724.
- 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.
- J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga and K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13850.
- J. Qian, F. Jiang, D. Yuan, M. Wu, S. Zhang, L. Zhang and M. Hong, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 9696.
- D.-Y. Hong, Y. K. Hwang, C. Serre, G. Férey and J.-S. Chang, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 1537–1552.
- J. Liu, F. Zhang, X. Zou, G. Yu, N. Zhao, S. Fan and G. Zhu, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 7430.
- W. M. Bloch, R. Babaro, M. R. Hill, C. J. Doonan and C. J. Sumbly, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 10441–10448.
- 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.
- M. Sadakiyo, H. Ōkawa, A. Shigematsu, M. Ohba, T. Yamada and H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 5472.
- (a) F. Meunier, *Appl. Therm. Eng.*, 2013, **61**, 830; (b) C. Janiak and S. K. Henninger, *Chimia*, 2013, **67**, 419.
- (a) S.-i. Noro, R. Matsuda, Y. Hijikata, Y. Inubushi, S. Takeda, S. Kitagawa, Y. Takahashi, M. Yoshitake, K. Kubo and T. Nakamura, *ChemPlusChem*, 2015, **80**, 1517; (b) D. Kim,

- Y.-H. Ahn and H. Lee, *J. Chem. Eng. Data*, 2015, **60**, 2178; (c) J. A. Mason, T. M. McDonald, T.-H. Bae, J. E. Bachman, K. Sumida, J. J. Dutton, S. S. Kaye and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 4787; (d) D. Kim, H.-K. Lim, H. Ro, H. Kim and H. Lee, *Chem.-Eur. J.*, 2015, **21**, 1125.
- 21 (a) H. Jasuja, Y.-G. Huang and K. S. Walton, *Langmuir*, 2012, **28**, 16874; (b) H. Jasuja, J. Zang, D. S. Sholl and K. S. Walton, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 23526; (c) 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; (d) N. C. Burtch, H. Jasuja and K. S. Walton, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 10575.
- 22 (a) J. Liu, A. I. Benin, A. M. B. Furtado, P. Jakubczak, R. R. Willis and M. D. LeVan, *Langmuir*, 2011, **27**, 11451; (b) J. Liu, Y. Wang, A. I. Benin, P. Jakubczak, R. R. Willis and M. D. LeVan, *Langmuir*, 2010, **26**, 14301.
- 23 A. C. Kizzie, A. G. Wong-Foy and A. J. Matzger, *Langmuir*, 2011, **27**, 6368.
- 24 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.
- 25 G. E. Cmarik, M. Kim, S. M. Cohen and K. S. Walton, *Langmuir*, 2012, **28**, 15606.
- 26 (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. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille and G. Férey, *Chem.-Eur. J.*, 2004, **10**, 1373.
- 27 M. Sánchez-Serratos, P. A. Bayliss, R. A. Peralta, E. González-Zamora, E. Lima and I. A. Ibarra, *New J. Chem.*, 2016, **40**, 68.
- 28 B. Arstad, H. Fjellvåg, K. O. Kongshaug, O. Swang and R. Blom, *Adsorption*, 2008, **14**, 755.
- 29 (a) S. Couck, J. F. M. Denayer, G. V. Baron, T. Rémi, J. Gascon and F. Kapteijn, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 6326; (b) T. Devic, F. Salles, S. Bourrelly, B. Moulin, G. Maurin, P. Horcajada, C. Serre, A. Vimont, J.-C. Levalley, H. Leclerc, G. Clet, M. Daturi, P. L. Llewellyn, Y. Filinchuk and G. Férey, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 10266; (c) J. Wack, R. Siegel, T. Ahnfeldt, N. Stock, L. Mafta and J. Senker, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 19991; (d) P. Serra-Crespo, E. Gobechiya, E. V. Ramos-Fernandez, J. Juan-Alcañiz, A. Martinez-Joaristi, E. Stavitski, C. E. A. Kirschhock, J. A. Martens, F. Kapteijn and J. Gascon, *Langmuir*, 2012, **28**, 12916; (e) R. Abedini, M. Omidkhan and F. Dorosti, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 36522; (f) X. Cheng, A. Zhang, K. Hou, M. Liu, Y. Wang, C. Song, G. Zhang and X. Guo, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 13698.
- 30 J. Gascon, U. Aktay, M. D. Hernandez-Alonso, G. P. M. van Klink and F. Kapteijn, *J. Catal.*, 2009, **261**, 75.
- 31 P. Serra-Crespo, M. A. van der Veen, E. Gobechiya, K. Houthoofd, Y. Filinchuk, C. E. A. Kirschhock, J. A. Martens, B. F. Sels, D. E. De Vos, F. Kapteijn and J. Gascon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 8314.
- 32 P. Serra-Crespo, A. Dikhtiarenko, E. Stavitski, J. Juan-Alcañiz, F. Kapteijn, F.-X. Coudert and J. Gascon, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 276.
- 33 P. A. Bayliss, I. A. Ibarra, E. Pérez, S. Yang, C. C. Tang, M. Poliakoff and M. Schröder, *Green Chem.*, 2014, **16**, 3796.
- 34 E. Stavitski, E. A. Pidko, S. Couck, T. Remy, E. J. M. Hensen, B. M. Weckhuysen, J. Denayer, J. Gascon and F. Kapteijn, *Langmuir*, 2011, **27**, 3970.
- 35 (a) G. R. Medders and F. Paesani, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**, 2897; (b) V. Haigis, F.-X. Coudert, R. Vuilleumier and A. Boutin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 19049.
- 36 F. Salles, S. Bourrelly, H. Jobic, T. Devic, V. Guillermin, P. Llewellyn, C. Serre, G. Férey and G. Maurin, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 10764.
- 37 I. P. O'koye, M. Benham and K. M. Thomas, *Langmuir*, 1997, **13**, 4054.
- 38 J. Canivet, J. Bonnefoy, C. Daniel, A. Legrand, B. Coasne and D. Farrusseng, *New J. Chem.*, 2014, **38**, 3102.
- 39 (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) R. A. Peralta, B. Alcántar-Vázquez, M. Sánchez-Serratos, E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *Inorg. Chem. Front.*, 2015, **2**, 898; (c) J. R. Álvarez, R. A. Peralta, J. Balmaseda, E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *Inorg. Chem. Front.*, 2015, **2**, 1080.
- 40 (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.