



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**ADSORCIÓN DE CO₂ EN CONDICIONES DE HUMEDAD RELATIVA EN UNA MOF
TIPO HOFMANN DE HIERRO Y PLATINO**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. DANIEL ALVARADO ALVARADO

TUTOR

Dr. ILICH ARGEL IBARRA ALVARADO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO, ENERO DE 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

LUGAR DONDE SE REALIZÓ LA TESIS:

Laboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies y Laboratorio E003

Instituto de Investigaciones en Materiales

Universidad Nacional Autónoma de México

JURADO ASIGNADO:

Presidente:

Dr. Milton Thadeu García Medeiros de Oliveira

Vocales:

Dra. Julia Aguilar Pliego

Dr. Jorge Balmaseda Era

Dr. Diego Solis Ibarra

Secretario:

Dr. Manuel José Amézquita Valencia

Tan importante es formular hipótesis como saber descartarlas.
Max Planck

A Leil, con cariño infinito.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Progrado en Ciencias Químicas por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de maestría.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales, por abrirme sus puertas y compartirme sus instalaciones y recursos para realizar este proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca que me otorgó durante mis estudios de maestría (C.V.U. 733615).

A los proyectos PAPIIT IN101517 y CONACyT 1789 por el financiamiento otorgado para realizar esta investigación.

A mi tutor, el Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado por la confianza y el apoyo brindados durante esta etapa de mi formación profesional.

A los integrantes de mi jurado por sus valiosos comentarios, sugerencias y correcciones que sin duda contribuyeron a mejorar este trabajo.

A mis compañeros del grupo de investigación Jimena Barrios, Raziel Álvarez, Pamela Garrido, Gabriel Flores, Mariana Díaz, Alfredo López y Eva Martínez, quienes me han ayudado ha crecer personal y profesionalmente.

A la M. en C. Adriana Tejada Cruz por su asesoría en las mediciones de difracción de rayos X de polvos.

A la Dra. Brenda Alcántar Vázquez, al Dr. J. Raziel Álvarez Pérez y al Dr. Hugo A. Lara García por su apoyo en los experimentos de adsorción.

Al mi gran amigo el Dr. José Luis Córdova Frunz y a la Comuna 1357 por los consejos, las risas, historias y el conocimiento compartidos.

A LuFe Valbuena, Lucelena Nava, Gabriel Gúzman, Andrea Jiménez, Marcos Rivera, Yunuen Rojas, Juan José García, Omar Hernández, Julio Monterrosas, Ana Patiño, Daniela Gutierrez, Itzayana Pérez, Karina Aviles y Gerardo Aguirre por su invaluable amistad que vuelve más ameno mi camino.

A mi familia, por su paciencia y cariño.

Índice general

Lista de abreviaturas	III
Abstract	V
Resumen	VI
Introducción	1
Hipótesis y Objetivos	3
1. Antecedentes	5
1.1. Calentamiento Global	6
1.2. Enrejados Metal-Orgánicos	8
1.3. Adsorción de Dióxido de Carbono en MOF	20
2. Estructuras de Hofmann: Fe(pz)[Pt(CN)₄]	23
3. Desarrollo Experimental	29
3.1. Síntesis	30
3.2. Caracterización Térmica y Estructural	31
3.3. Experimentos de Adsorción	32
4. Resultados y Discusión	37
4.1. Caracterización térmica y estructural	38
4.2. Adsorción de agua	42
4.3. Adsorción de CO ₂	50
4.4. Co-adsorción de CO ₂ y H ₂ O	52
Conclusiones	57
A. Isotermas de Adsorción	59
B. Información cristalográfica	61
C. Entalpía Isostérica de Adsorción	63
Bibliografía	75

Lista de abreviaturas

1D	<i>Una dimensión.</i>
2D	<i>Dos dimensiones.</i>
3D	<i>Tres dimensiones.</i>
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
CCS	<i>Carbon Capture and Storage (Captura y Almacenaje de Carbón).</i>
CN	<i>Coordination Networks (Redes de Coordinación).</i>
CP	<i>Coordination Polymers (Polímeros de Coordinación).</i>
DVS	<i>Dynamic Vapour Sorption (Sorción Dinámica de Vapores)</i>
GEI	<i>Gases de Efecto Invernadero.</i>
HKUST	<i>Hong Kong University of Science and Technology.</i>
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography (Cromatografía líquida de alta eficacia).</i>
HS	<i>High Spin (Alto Espín).</i>
IR	<i>Infrarrojo.</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LS	<i>Low Spin (Bajo Espín).</i>
NOTT	<i>University of Nottingham.</i>
MCP	<i>Microporous Coordination Polymers (Polímeros de Coordinación Microporosos).</i>
MeOH	<i>Metanol.</i>
MFC	<i>Mass Flow Controller (Controlador de flujo másico).</i>
MIL	<i>Materials of Institut Lavoisier.</i>
MOF	<i>Metal-Organic Frameworks (Enrejados Metal-Orgánicos).</i>

MOM	<i>Metal-Organic Materials (Materiales Metal-Orgánicos).</i>
MOP	<i>Metal-Organic Polyhedra (Poliedros Metal-Orgánicos).</i>
OMS	<i>Open Metal Sites (Sitios de Coordinación Libre).</i>
PBU	<i>Primary Building Unit (Unidad de Construcción Primaria).</i>
PCN	<i>Porous Coordination Networks (Redes de Coordinación Porosas).</i>
PCP	<i>Porous Coordination Polymers (Polímeros de Coordinación Porosos).</i>
PNUMA	<i>Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente.</i>
SBU	<i>Secondary Building Unit (Unidad de Construcción Secundaria).</i>
SCO	<i>Spin-Crossover Phenomena (Entrecruzamiento de Espín).</i>
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis (Análisis Termogravimétrico).</i>
UiO	<i>Universitetet i Oslo.</i>
DRXP	<i>Difracción de Rayos X de Polvos.</i>
λ	<i>Longitud de onda.</i>
σ	<i>Diámetro cinético.</i>
θ	<i>Ángulo de Bragg.</i>
ν	<i>Número de onda.</i>
ΔH_{ads}	<i>Entalpía isótera de adsorción.</i>
$\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}$	<i>Entalpía de vaporización estándar.</i>
% m	<i>Porcentaje en masa.</i>
d	<i>Diámetro.</i>
N	<i>Moléculas de adsorativo por celda unidad de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$.</i>
P	<i>Presión.</i>
P_{\circ}	<i>Presión de vapor de saturación.</i>
P/P_{\circ}	<i>Presión relativa.</i>
RH	<i>Humedad relativa.</i>
T	<i>Temperatura.</i>
rpm	<i>revoluciones por minuto.</i>
sccm	<i>standard cubic centimeters per minute (centímetros cúbicos estándar por minuto).</i>

Abstract

Water, cyclohexane and carbon dioxide adsorption properties, as well as CO₂ capture capability under humidity conditions of the microporous material Fe(pz)[Pt(CN)₄] were examined. This 3D metal organic framework retained its crystallinity and structural stability after all adsorption-desorption experiments (demonstrated by PXRD). Thus, the total water uptake was equal to 14.6 % wt at 90 % RH while the water adsorption isothermic enthalpy was estimated on -55 kJ/mol, and in comparison to the adsorption of cyclohexane, Fe(pz)[Pt(CN)₄] demonstrated a relatively high degree of hydrophilicity. The total cyclohexane uptake of 2.85 % wt at 90 % RH and the cyclohexane adsorption isothermic enthalpy of -33 kJ/mol corroborated such hydrophilic behavior. Additionally, the CO₂ capture was equal to 9.3 % wt for activated Fe(pz)[Pt(CN)₄] which was outstandingly preserved after CO₂ adsorption-desorption cycling experiments. Finally, when the CO₂ capture was measured on the partially water-saturated Fe(pz)[Pt(CN)₄] sample, we observed that the greater the pre-adsorbed water concentration the lower the CO₂ captured within Fe(pz)[Pt(Cn)₄] network.

Resumen

En el presente trabajo se estudiaron las propiedades de adsorción de agua, ciclohexano y dióxido de carbono del enrejado metal orgánico (MOF) 3D tipo Hofmann $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$. También se determinó el efecto del agua sobre la capacidad de captura de CO_2 del material por medio de experimentos de co-adsorción de H_2O y CO_2 . A partir de mediciones de difracción de rayos X, se demostró que este enrejado metal orgánico conserva su estructura cristalina tras ser sometido a ciclos independientes de adsorción-desorción de CO_2 y H_2O . La capacidad de adsorción de agua de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (14.6 % m a 90 % RH) es mayor que la capacidad de adsorción de ciclohexano (2.85 % m at 90 % RH), además las entalpías isostéricas de adsorción calculadas fueron de -55 kJ/mol y -3 kJ/mol para H_2O y C_6H_6 , respectivamente, lo que sugiere una afinidad relativamente mayor del material hacía disolventes polares. La capacidad de captura de CO_2 del material en condiciones anhidras fue de 9.3 % m y se mantiene después de varios ciclos de adsorción-desorción de CO_2 . Sin embargo, se observó que a medida que aumenta la cantidad de agua pre-adsorbida en los poros de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$, disminuye su capacidad de adsorción de dióxido de carbono.

Introducción

Los enrejados metal-orgánicos (MOF) son un tipo de materiales porosos y cristalinos formados por centros metálicos y ligandos orgánicos polidentados [1]. Una extensa variedad de MOF con estructuras mono, bi o tridimensionales han sido sintetizados en el último par de décadas [2] y se caracterizan por exhibir propiedades fisicoquímicas sobresalientes tales como porosidad y áreas superficiales grandes, flexibilidad, y estabilidad estructural en condiciones de acidez, basicidad, humedad, calor, radiación, entre otras, [3].

El espectro de aplicación de este tipo de materiales abarca distintos campos de la ciencia y la tecnología entre los que destacan el diseño de sensores químicos [4], materiales conductores [5], materiales magnéticos [6], catálisis heterogénea [7], y almacenaje de gases de interés industrial [8], como oxígeno [9], hidrógeno [10] y metano [11]. No obstante, uno de los rubros de mayor interés para la aplicación de los MOF es la captura de gases vinculados con la contaminación del aire y el calentamiento global [12].

El dióxido de carbono es el gas de efecto invernadero de mayor concentración en la atmósfera y por ende el que más contribuye al calentamiento global [13]. Una estrategia para mitigar las emisiones de CO₂ es su captura y almacenaje por medio de materiales porosos. En este contexto los MOF representan una opción prometedora de modo que numerosos estudios sobre las propiedades de adsorción de CO₂ de estos materiales pueden encontrarse en la literatura [14].

En este trabajo se estudian las propiedades de adsorción de CO₂ y H₂O y se determinó el efecto que tiene el agua sobre la capacidad de adsorción de dióxido de carbono de la MOF tipo Hofmann Fe(pz)[Pt(CN)₄]. Este material presenta una transición de espín en un intervalo de temperaturas cercanas a la del ambiente [15], propiedad que ha sido aprovechada para estudiar el fenómeno de entrecruzamiento de espín frente a perturbaciones externas como la presión, la radiación electromagnética y la adsorción de disolventes [16].

Hipótesis

Si se adsorbe dióxido de carbono (CO_2) en $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ en presencia de pequeñas cantidades de agua (H_2O), entonces, se podrían modificar los sitios de adsorción del material, de tal modo que las moléculas de CO_2 interactúen preferentemente con las moléculas de H_2O presentes en los poros de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$, mejorando así la capacidad de adsorción de CO_2 del material.

Objetivos

General

Determinar el efecto que ejerce el agua sobre la capacidad de adsorción de dióxido de carbono del material $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$.

Particulares

- Determinar las propiedades de adsorción de agua de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ mediante isotermas de adsorción de H_2O .
- Medir la capacidad de adsorción de dióxido de carbono de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ mediante la captura gravimétrica de CO_2 .
- Determinar la capacidad de adsorción de CO_2 de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ variando la concentración de agua en los poros del material por medio de experimentos de co-adsorción de H_2O y CO_2 .
- Comparar la capacidad de adsorción de CO_2 de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ en función de la concentración de agua en los poros del material.

Capítulo 1

Antecedentes

Fue a mediados del 2003, cuando la prestigiosa revista *Nature* publicó el documento que oficializó la llegada de los enrejados metal-orgánicos (MOF), “una *nueva* clase de materiales cristalinos con gran estabilidad, métrica ajustable, funcionalidad orgánica y porosidad” [17]. Aunque este momento representa un parteaguas en la química de las MOF, la historia de estos materiales comenzó a gestarse desde la década de los noventa gracias a las contribuciones de R. Robson [18], S. Kitagawa [19], y O. Yaghi [20].

Hoy en día los MOF se encuentran entre los compuestos más estudiados por la ciencia de los materiales debido a la versatilidad de sus propiedades fisicoquímicas. En particular han sido de particular interés para la adsorción de dióxido de carbono, uno de los gases de efecto invernadero vinculados con el aumento de la temperatura global media terrestre. Este capítulo comienza con una breve descripción del rol que juegan las MOF en la búsqueda de materiales *ad hoc* para la captura de CO₂, a continuación se enuncian algunas de las propiedades fisicoquímicas más relevantes de estos materiales, y finalmente se da una breve descripción del fenómeno de adsorción y se enuncian algunos estudios relacionados con la adsorción de dióxido de carbono en los enrejados metal-orgánicos.

1.1. Calentamiento Global

Una de las mayores amenazas que enfrenta nuestra sociedad es la contaminación atmosférica ocasionada por el incremento en las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), que provienen principalmente de la ignición de combustibles fósiles en sectores como el transporte, la producción de energía y la industria. Según datos publicados por el Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), la contaminación del aire es la principal causa de morbilidad a nivel mundial y provoca entre seis y siete millones de muertes prematuras anualmente [21].

Los gases de efecto invernadero, entre los que se incluye el vapor de agua y el ozono, se encuentran de manera natural en la atmósfera y ayudan a mantener el equilibrio térmico necesario para que la tierra sea habitable [22]. No obstante, existe evidencia de que el incremento en la temperatura global media^a está correlacionado con el aumento en la concentración atmosférica de los GEI, principalmente dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) y óxido nitroso (N_2O) [23].

El dióxido de carbono es el GEI más abundante en la atmósfera y por ende el que más contribuye al calentamiento global; su concentración promedio superó las 400 ppm en menos de un siglo, algo que no ocurría desde hace aproximadamente 3 mil millones de años. Esta acumulación de CO_2 en el aire coincide con el incremento en la temperatura global media, de hecho, ocho de los diez años más calurosos del último siglo ocurrieron durante la última década, siendo 2018 el segundo año más caliente y en el que mayor concentración de CO_2 (408 ppm) se ha registrado [13].

Si las emisiones de dióxido de carbono siguen aumentando a la velocidad actual, la temperatura global media prodría alcanzar un incremento de 2°C para mediados de este siglo, lo cual afectaría de manera irreversible los diferentes ecosistemas terrestres y las especies que los habitan, por lo que la necesidad de implementar estrategias que ayuden a mitigar los niveles de CO_2 en la atmósfera es evidente [23].

En este sentido, se han establecido tratados internacionales como el Acuerdo de París, cuya meta principal es mantener el incremento en la temperatura global media por debajo de

^aEste incremento está referido a la temperatura promedio de la era pre-industrial, periodo comprendido entre los años 1850 y 1900.

1.5 °C para finales del siglo XXI, para lograrlo se deben reducir las emisiones antropogénicas de GEI al 45 0 % para 2050 y 2070 respectivamente. Algunos países han implementado programas que restringen la cantidad de emisiones de GEI y, pese a que han dado resultados, éstos se ven obstaculizados por los patrones de producción y consumo, así como por el aumento poblacional y la urbanización, principalmente en los países más desarrollados [23, 24].

Una alternativa que ha sido ampliamente estudiada en los últimos años la constituyen los métodos y tecnologías de captura y almacenaje de carbono (CCS). Esta estrategia implica el desarrollo de materiales que puedan ser utilizados para capturar el CO₂ presente en los flujos de gases emitidos por plantas industriales para después transportarlo y almacenarlo en depósitos naturales tales como pozos de petróleo o acuíferos ricos en sales. En general se busca que estos materiales exhiban una buena selectividad hacia CO₂ que sean estables bajo las condiciones de captura, que puedan ser reutilizables y que el costo energético para liberar el CO₂ capturado sea mucho menor que el asociado a su producción [14].

Entre las tecnologías CCS más estudiadas se encuentra la absorción o adsorción de CO₂ por medio de soluciones acuosas de alcanolaminas y sólidos porosos como las zeolitas y los carbones activados [25–27]. En este contexto las redes metal-orgánicas (MOF) constituyen una alternativa prometedora debido a la versatilidad de sus propiedades fisicoquímicas (porosidad, área superficial, funcionalidad) [1], por tanto, el estudio de los fenómenos de adsorción de CO₂ en estos sólidos porosos es una estrategia útil en el desarrollo de nuevos materiales que puedan ser aplicados eventualmente para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero.

1.2. Enrejados Metal-Orgánicos

1.2.1. Definiciones

El término *Enrejados Metal-Orgánicos* (MOF) se emplea para referirse a un tipo de materiales porosos formados por centros metálicos y ligandos orgánicos. No obstante, hoy día no existe un consenso en cuanto a las características fisicoquímicas que un determinado compuesto debe tener para ser catalogado como una MOF. Por tanto, es común encontrar en la literatura un gran variedad de nombres alternos para estos compuestos, entre los que destacan: polímeros de coordinación (CP), redes de coordinación (CN), polímeros de coordinación porosos (PCP), redes de coordinación porosas (PCN), polímeros de coordinación microporosos (MCP) y materiales metal-orgánicos (MOM) [28].

Para ayudar a esclarecer toda esta terminología, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) ha propuesto una clasificación donde el concepto más general corresponde a los compuestos de coordinación. Una clase de estos compuestos la constituyen los polímeros de coordinación (CP), dentro de los que se incluye a las redes de coordinación (CN), una subclase de estas últimas la conforman los enrejados metal-orgánicos (MOF) [29].

Compuestos de Coordinación

Son compuestos químicos formados por entidades de coordinación. Una entidad de coordinación es un ion o molécula neutra constituida por un átomo central, usualmente metálico, unido a un arreglo circundante de átomos o grupos de átomos conocidos como ligandos [30].

Polímeros de Coordinación

Son compuestos de coordinación, amorfos o cristalinos, formados por entidades de coordinación repetitivas que pueden extenderse en una (1D), dos (2D) o tres (3D) dimensiones (Figura 1.1).

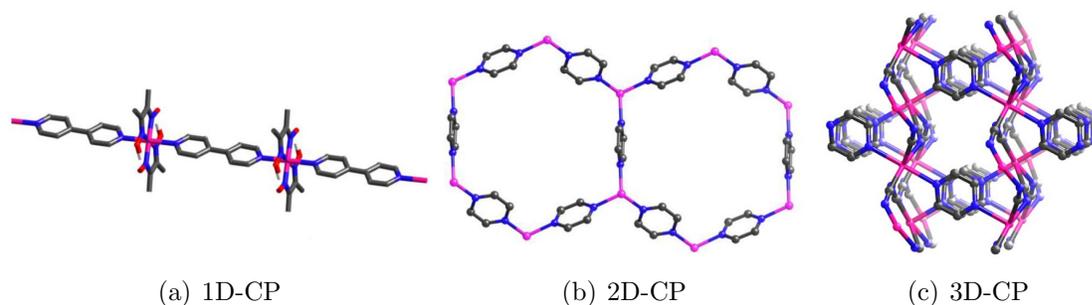


Figura 1.1: Polímeros de coordinación (CP). Código de colores: morado: Co(a), Cd(b), Cu(c); azul: N; rojo: O; gris oscuro: C; blanco: H. Imagen modificada de [29].

Redes de Coordinación

Son polímeros de coordinación cuyas entidades de coordinación se extienden en una dimensión (1D) y presentan enlaces cruzados entre dos o más cadenas, bucles o enlaces tipo espiro; o aquellos que se extienden en dos o tres dimensiones (Figura 1.2).

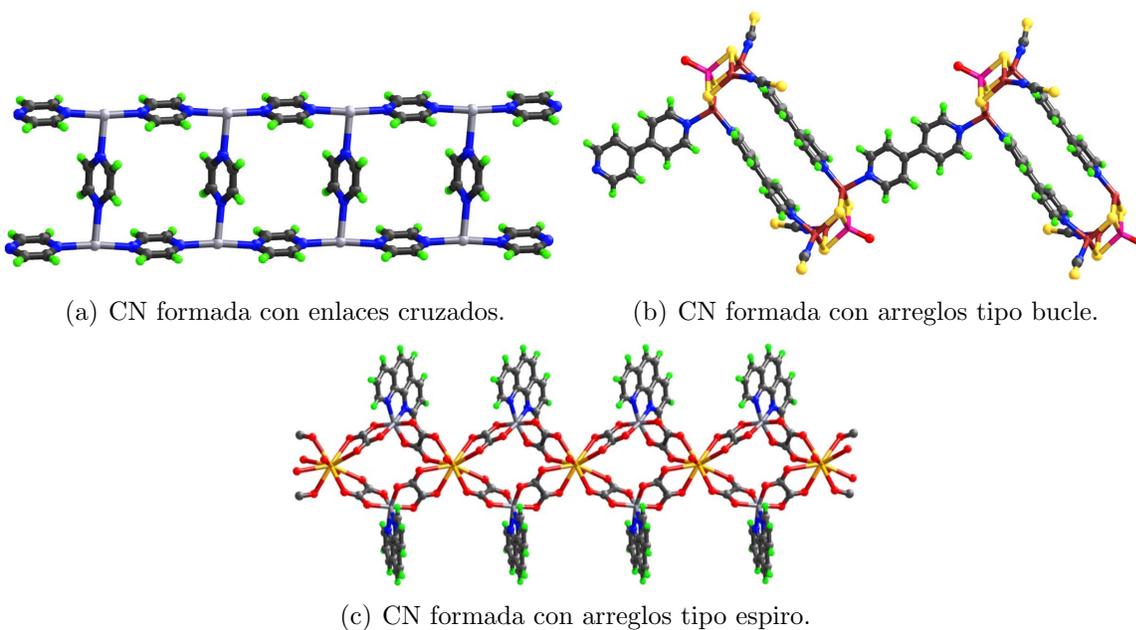


Figura 1.2: Redes de coordinación (CN). Código de colores: gris tenue: Ag(a), Cr(c); morado: Mo(b); café: Cu(b); amarillo: Ba(b); azul: N; gris oscuro: C; rojo: O; verde: H. Imagen modificada de [29].

Enrejados Metal-Orgánicos

Son redes de coordinación con ligandos orgánicos que presentan porosidad y pueden ser amorfos o cristalinos (Figura 1.3).

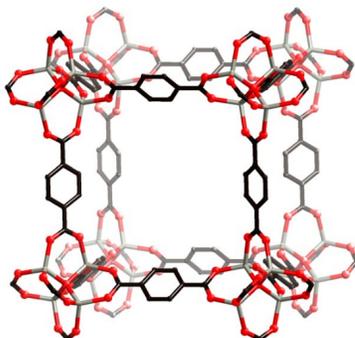


Figura 1.3: Estructura cristalina de MOF-5 formado de cúmulos de cinc y ligandos orgánicos 1,4-bencenodicarboxilato. Código de colores: Gris tenue: Zn; Gris oscuro: C; rojo: O; se omiten los átomos de H. Imagen modificada de [29].

Una definición alterna enuncia que un enrejado metal-orgánico es un tipo de polímero de coordinación que contiene ligandos orgánicos donde los enlaces metal-ligando dan lugar a una estructura cristalina que se puede extender en dos (2D) o tres (3D) dimensiones. Esto excluye a los polímeros de coordinación unidimensionales (1D-CP) ya que una red es una estructura cristalina formada por enlaces que no se restringen a un sólo plano. Además descarta la porosidad como propiedad intrínseca de una MOF ya que depende del método utilizado para medirla. Por lo demás, esta definición concuerda con lo propuesto por la IUPAC (Figura 1.4), [28].

Finalmente, en cuanto a los términos PCP, PCN, y MCP, éstos pueden ser utilizados para referirse a las MOF porosas siempre que éstas se consideren un subconjunto de los polímeros de coordinación. El término MOM también es adecuado ya que incluye a todos los compuestos de coordinación discretos o poliméricos que contengan ligandos orgánicos, neutros o iónicos, así como a los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos. Sin embargo, el término materiales híbridos orgánicos-inorgánicos no debe ser empleado como sinónimo de MOF.

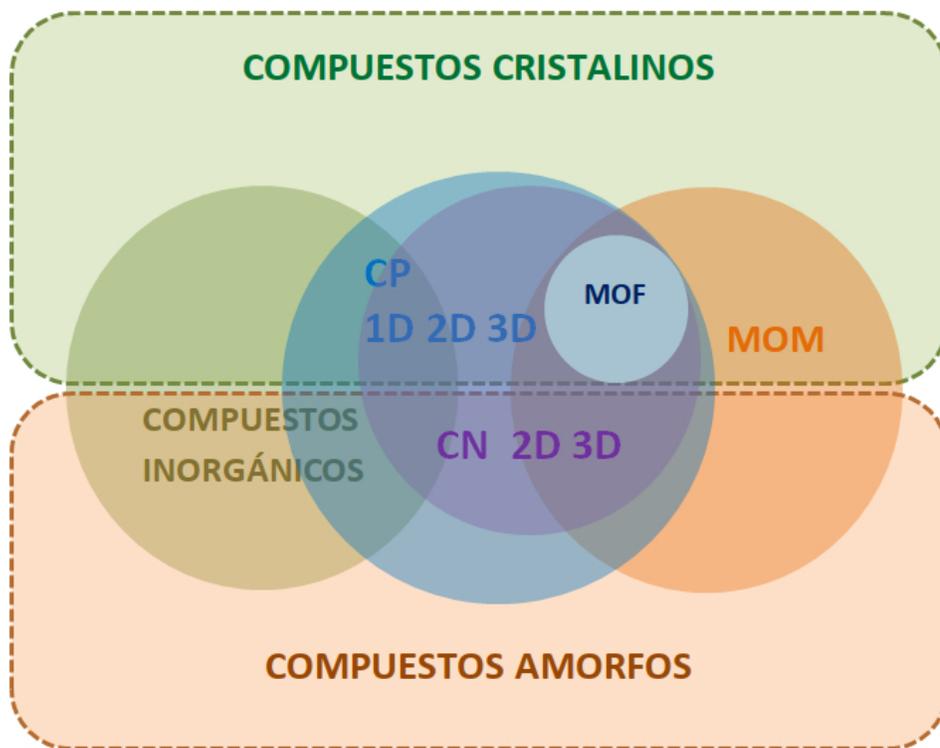


Figura 1.4: Diagrama de Venn de la clasificación de los polímeros porosos basado en la terminología propuesta por la IUPAC. Imagen modificada de [28].

1.2.2. Nomenclatura

Actualmente no se ha designado una nomenclatura sistemática para nombrar a las redes metal-orgánicas. No obstante, es común nombrarlas con las siglas del lugar donde fueron sintetizadas por primera vez, seguidas de un número. Por ejemplo, MIL-53 es el nombre asignado a una familia de estructuras sintetizadas en el Instituto Lavoisier (MIL= Materials of Institut Lavoisier), con fórmula $[M(OH)(p\text{-BDC})]$ ($M=Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}$; BDC= 1,4-bencendicarboxilato). También suele indicarse, entre paréntesis, el símbolo del metal presente en la estructura del material, por ejemplo, MIL-53(Al), MIL-53(Ga) o MIL-53(In), representan las estructuras de MIL-53 que contienen aluminio, galio e indio, respectivamente [1].

1.2.3. Propiedades

Composición Química

Un enrejado metal-orgánico se forma de dos unidades de construcción: centros metálicos o unidades de construcción primarias (PBU), y ligandos orgánicos o unidades de construcción secundarias (SBU). La cantidad de estructuras conocidas de este tipo ha crecido notablemente en el último par de décadas debido a la gran diversidad de metales y ligandos disponibles y a las diferentes combinaciones y formas en que éstos pueden unirse, actualmente se conocen alrededor de setenta mil redes metal-orgánicas [1, 2].

Los centros metálicos pueden ser cationes *individuales*, o agregados de éstos, que se conectan entre sí por medio de ligandos multidentados. Existe una gran diversidad de MOF contruidos con iones di(Mg, Zn, etc.), tri(Fe, In, Al, etc.) o tetravalentes (Ti, V, Hf, etc.). Algunos MOF exhiben más de un tipo de metal en su estructura, un ejemplo lo constituyen las estructuras que contienen metales del grupo del platino ^b; mientras que otros presentan sitios de coordinación libre (OMS)^c, tal como ocurre en la red de HKUST-1 [34].

Diferentes centros metálicos en un MOF se conectan entre sí por medio de ligandos orgánicos. En el contexto de la química de coordinación, un ligando es cualquier átomo o grupo de átomos unidos al átomo central, usualmente metálico, de una entidad de coordinación [30]. Se caracterizan por tener átomos con pares de electrones disponibles, conocidos como centros donadores, con los cuales se enlazan al átomo central. Los ligandos pueden presentar uno (monodentados) o más centros donadores en su estructura (polidentados). Si los centros donadores de un ligando se enlazan a un sólo átomo metálico se forman compuestos llamados quelatos, pero también pueden formar especies polinucleares, funcionando como puentes entre distintos metales[35]. La mayoría de los ligandos presentes en los enrejados metal-orgánicos son polidentados, y suelen tener grupos carboxilato, fosfonato, imidazolato, pirazolato en sus estructuras (Figura 1.5) [36].

^bEl grupo del platino está conformado por seis metales de transición: Ru, Os, Rh, Ir, Pd, y Pt. En el sentido estricto de la organización de la tabla periódica, tales elementos no constituyen un grupo o familia, no obstante, se han agrupado debido a la similitud de sus propiedades fisicoquímicas [31].

^cSon sitios metálicos activos, presentes en la estructura de algunos MOF, que pueden interactuar con moléculas específicas. Su ocurrencia ha sido aprovechada para estudiar la captura y almacenamiento de gases como H₂ y CO₂ [32, 33].

1.2. Enrejados Metal-Orgánicos

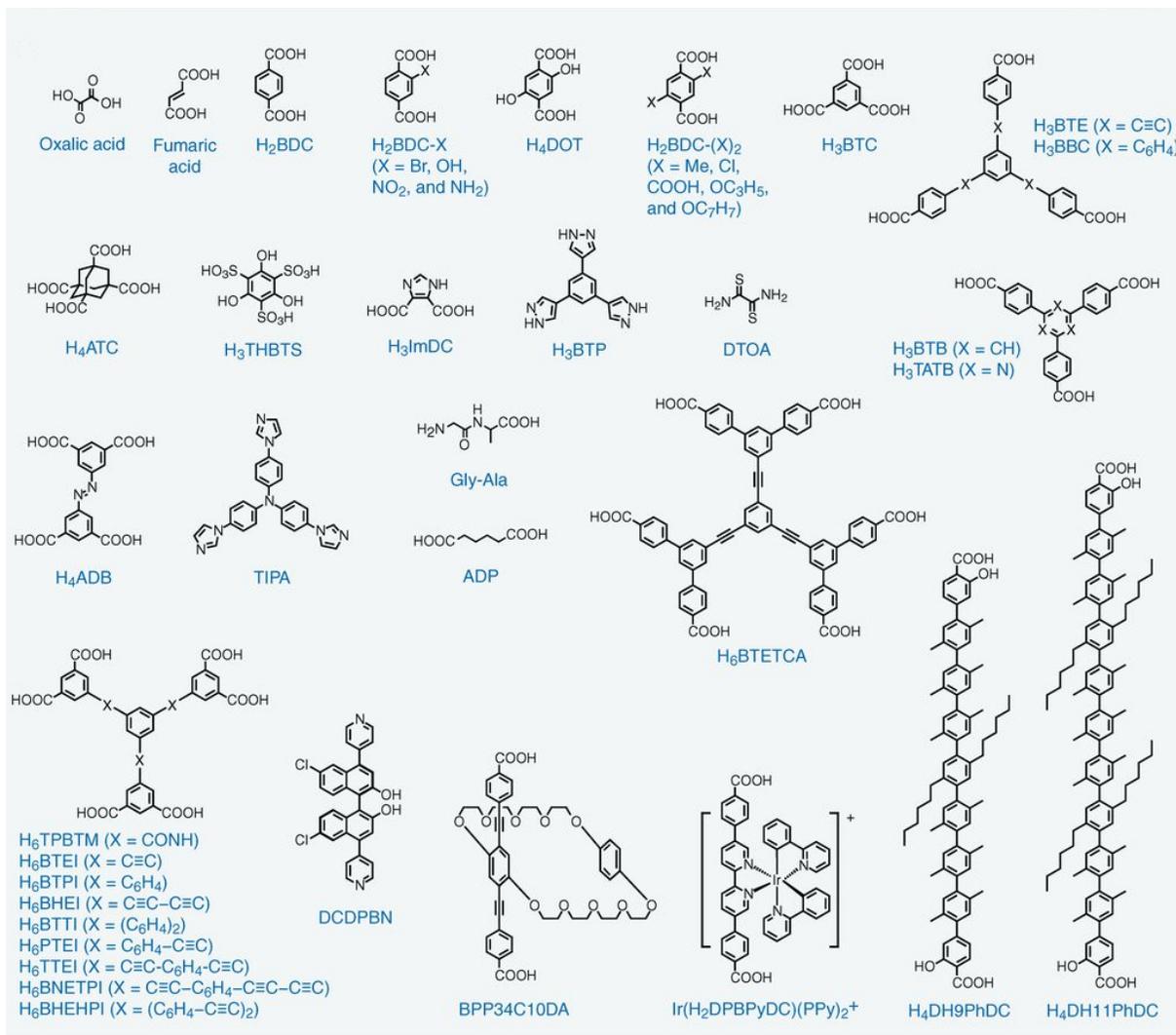


Figura 1.5: ejemplos de Ligandos Orgánicos presentes en las MOF. Imagen tomada de [50].

Estructura

Las propiedades fisicoquímicas de las redes metal-orgánicas dependen ampliamente de la naturaleza química de sus componentes estructurales (centros metálicos y ligandos) y de cómo estos se enlazan para formar el arreglo cristalino de la MOF. En la figura 1.6 muestra diferentes tipos de cúmulos metálicos que pueden encontrarse en la estructura de distintas MOF. Los cationes presentes en estos agregados se mantienen unidos por medio de grupos funcionales provenientes de los ligandos orgánicos, que además actúan como ligandos puente entre diferentes cúmulos de la red.

El número de posibles conexiones entre un determinado cúmulo y otros adyacentes a él, se conoce como punto de extensión y se representa como $n-c$ donde n es un número entero positivo. Por ejemplo, el sistema $Zn_2(-COO)_3$ consta de dos centros $Zn(II)$ tetraédricos conectados entre sí a través de tres grupos carboxilato ($-COO^-$), es decir, que el cúmulo exhibe tres puntos de extensión ($3-c$). Este arreglo está presente en la red de PNMOF-3, una MOF con fórmula $Zn_4(NH_2-BDC)_3(NO_3)_2$, los grupos carboxilato provienen de tres ligandos diferentes 2-amino-1,4-bencenodixarboxilato (NH_2-BDC), cada aglomerado de Zn se conecta mediante los ligandos a otros tres grupos $Zn_2(-COO)_3$ diferentes, dando lugar a una estructura con poros hexagonales de 14.9 \AA de diámetro (Figura 1.7) [37].

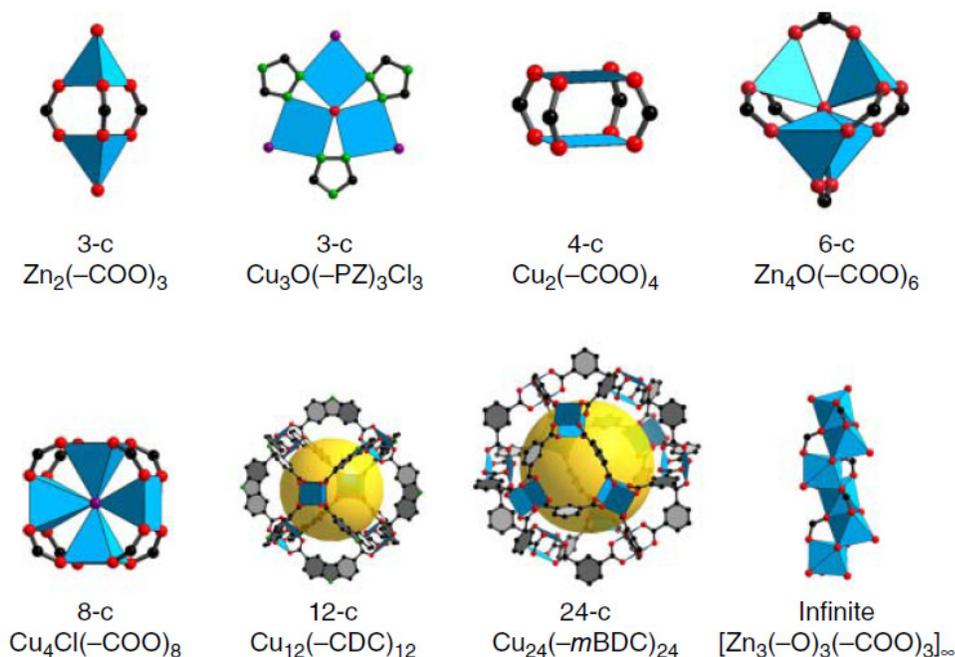


Figura 1.6: Cúmulos metálicos de Zn y Cu presentes en distintas MOF. La conectividad entre los iones metálicos y los ligandos orgánicos se representa como $n-c$, donde n es un número entero. PZ, pirazolato; AD, adedinato; CDC, 9H-carbazol-3,6-dicarboxilato; $m-BDC$, 1,3-bencenodixarboxilato. Código de colores: Negro: C; rojo: O; verde: N; púrpura: Cl; poliedros azules: Zn , Cu ; las esferas amarillas representan el espacio libre dentro del arreglo. Modificada de [1].

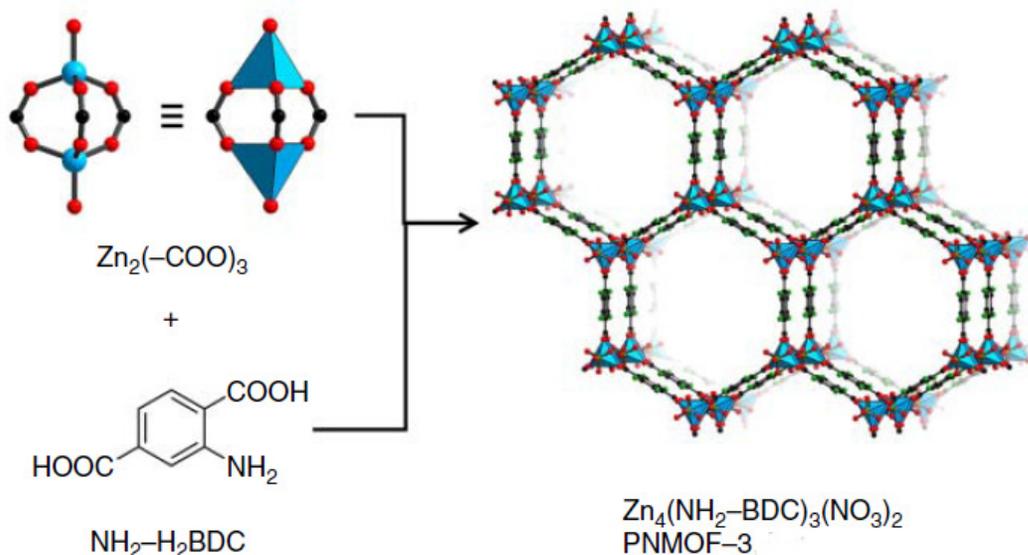


Figura 1.7: Estructura cristalina de PNMOF-3. Los cúmulos de Zn se conectan a través de ligandos 2-amino-1,4,benzenodicarboxilato (NH_2-BDC) para formar una estructura con canales hexagonales. Código de colores: Negro: C; rojo: O; verde: N; poliedros azules: Zn. Imagen tomada de [1].

Cúmulos con cuatro (4-c), seis (6-c), y ocho(8-c) puntos de extensión se pueden hallar en la estructuras de los sistemas HKUST-1 [34], MOF-5 [38], Cu-BTT-MOF [39], respectivamente. Estructuras con 12 puntos de extensión se han identificado en sistemas como Bio-MOF-100 [40], y algunos poliedros metal-orgánicos como el MOP-1 [41], a partir de este último se han obtenido estructuras con 24 puntos de extensión (24-c) [1]. Otros sistemas como MOF-74 [42] y Bio-MOF-1 [43] exhiben agregados metálicos con una infinidad de puntos de extensión (∞ -c).

El diseño de nuevos enrejados metal-orgánicos es un tarea que ha sido abordada por áreas como la ciencia de los materiales y la química supramolecular, ya se han propuesto algunas metodologías destinadas a la predicción de estos materiales basadas en la topología de las redes y las propiedades de sus componentes estructurales [17, 44].

Porosidad

Los enrejados metal-orgánicos suelen clasificarse como materiales porosos ya que sus estructuras pueden presentar cavidades, canales o intersticios (poros). Los poros de un material pueden ser *abiertos* (con acceso a la superficie); *cerrados* (sin acceso a la superficie), *ciegos* (con una conexión simple hacia la superficie), o estar *interconectados* (se comunican con otros poros). Los materiales porosos pueden clasificarse con base en la magnitud del diámetro de sus poros, d , en: *macroporosos* ($50 < d < 100$ nm); *mesoporosos* ($2 < d < 50$ nm); y *microporosos* ($d < 2$ nm); el término *nanporosos* incluye todas las categorías anteriores [45].

La porosidad de un material se define como la razón entre el volumen real de un poro y el volumen aparente del material (una partícula o polvo) y depende del método utilizado para determinar el volumen de los poros y del volumen del material. Una de las técnicas más utilizadas para caracterizar los poros de los enrejados metal-orgánicos es la adsorción de fluidos subcríticos como nitrógeno, argón, o dióxido de carbono. A partir de estos métodos se puede determinar el volumen y el diámetro de las cavidades, así como la porosidad y el área superficial del material. La exactitud y precisión de este método depende de la naturaleza química, de las dimensiones y de la forma en que las moléculas sonda (gas) se distribuyen dentro de los intersticios del sólido [46].

La accesibilidad de los poros de un material juega un papel crucial cuando se mide su porosidad ya que es posible que los poros de un material sean accesibles sólo a cierto tipo de moléculas. Por ejemplo, una gran variedad de enrejados metal-orgánicos forman estructuras eléctricamente cargadas que albergan contraiones dentro de su estructura para compensar la carga de la propia red, estas especies sólo podrían ser reemplazadas por otras similares que mantengan la neutralidad de la estructura [47].

Otro aspecto imprescindible al evaluar la porosidad de un material es el proceso de activación, el cual consiste en evacuar de las cavidades, aquellas moléculas de disolvente o productos secundarios de reacción remanentes tras el proceso de síntesis, sin comprometer su integridad estructural y por ende su porosidad.

Si el proceso de activación no es adecuado los poros del material quedarían parcialmente ocluidos y el valor de porosidad podría ser subestimado. Por otro lado, es sabido que la estructura de ciertas redes metal-orgánicas colapsan tras el proceso de activación, de modo que no es posible evaluar su porosidad. Los métodos más utilizados para activar los enrejados metal-orgánicos implican la aplicación de calor y vacío (método convencional) o el intercambio de disolventes, algunos métodos más sofisticados requieren el uso de sustancias como benceno o dióxido de carbono supercrítico [48].

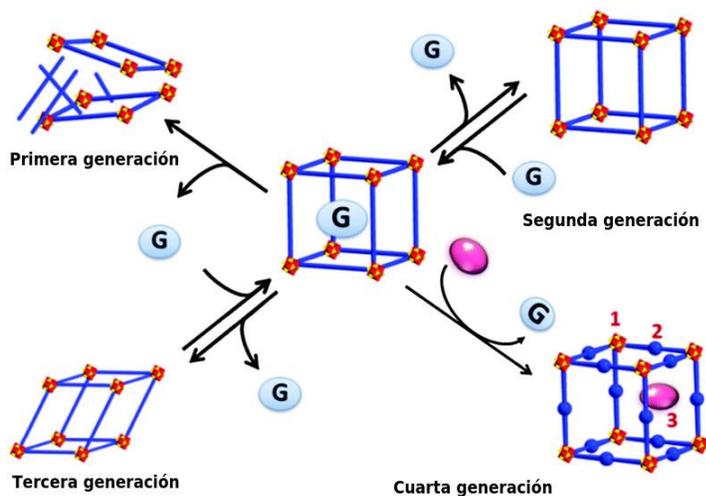


Figura 1.8: Clasificación de las MOF basada en la estabilidad y dinámica de estructura. Imagen modificada de [49].

Los MOF se pueden clasificar con base en su porosidad y propiedades dinámicas de sus estructuras, en cuatro grupos o generaciones (Figura 1.8). La primera generación incluye aquellos MOF que no exhiben porosidad permanente, ya que la estabilidad de su estructura depende ampliamente de las interacciones entre la red y las especies huésped, este comportamiento se ha observado en MOF con estructuras cargadas eléctricamente. La segunda generación abarca todos los MOF cuya porosidad se preserva tras la remoción de las especies huésped, por ejemplo, redes neutras o tipo-zeolita. Las estructuras capaces de responder dinámicamente al intercambio de especies huésped o a estímulos externos como la presión, la temperatura, etc., constituyen la tercera generación. La cuarta generación está conformada por aquellos MOF capaces de conservar la integridad de sus estructuras después de varias modificaciones post-sintéticas [49].

Área Superficial

El área superficial de un material poroso se define como una extensión de superficie evaluada por un método dado (experimental o teórico) bajo condiciones establecidas. Es una medida utilizada para representar la porosidad de los enrejados metal-orgánicos y se obtiene comúnmente a través de la medición de isothermas de adsorción de N_2 (77 K), Ar(87 K), o CO_2 (273 K) y la aplicación del modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET) o del modelo de Langmuir. Por lo anterior, el área superficial de un MOF puede definirse como un área experimentalmente accesible y disponible para la adsorción de ciertos gases a una temperatura dada, por ejemplo, N_2 a 77 K [45].

Los enrejados metal-orgánicos sobresalen entre otros materiales porosos por exhibir áreas superficiales particularmente grandes. Uno de los primeros MOF conocidos por exhibir porosidad permanente fue el MOF-5, sintetizado por primera vez en 1999 por O. Yagui y colaboradores. Este material presenta un área superficial BET de $2320 \text{ m}^2/\text{g}$, un valor que en su momento superó considerablemente a los conocidos para materiales como las zeolitas, sílices y carbón activado (Figura 1.9).

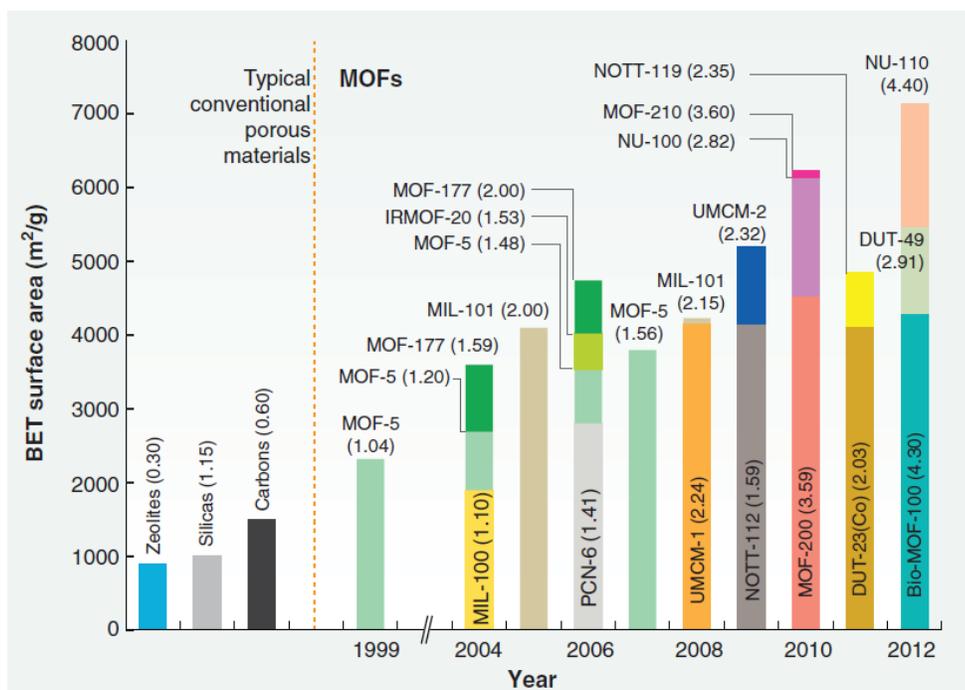


Figura 1.9: Progreso en la porosidad de los MOF y comparación con otros materiales porosos. Área superficial BET (m^2/g) y volumen de poro (cm^3/g). Imagen tomada de [50].

La Figura 1.9 muestra que el área superficial de los enrejados metal-órganicos se duplicó en periodos de cinco a seis años durante la década pasada. En 2004 se publicó la síntesis del MOF-177, un material con un área superficial BET de $3780 \text{ m}^2/\text{g}$ y en 2010 se reportaron dos materiales, MOF-200 y MOF-210 con áreas superficiales BET de 4350 y $6240 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. No obstante estos materiales fueron superados tan sólo dos años después con la síntesis del MOF NU-110 que tiene un área superficial BET de $7140 \text{ m}^2/\text{g}$.

1.2.4. Aplicaciones

La diversidad y versatilidad de los componentes de los enrejados metal-órganicos ha permitido obtener un extenso catálogo de estructuras con propiedades fisicoquímicas sobresalientes como cristalinidad y porosidad permanentes, grandes áreas superficiales, e incluso sensibilidad frente a estímulos externos como la temperatura, la presión y los campos electromagnéticos.

Estas propiedades han sido aprovechadas para estudiar diferentes procesos químicos de una gran variedad de campos entre los que encuentran la separación, almacenamiento y captura de gases como SO_2 , CO_2 , CH_4 y H_2 , purificación de fluidos, catálisis, desarrollo de sensores, almacenamiento de energía, transporte iónico de fármacos, etc. [51, 52]. Una nueva generación de MOF ha comenzado a gestarse y está constituida por materiales multifuncionales que puedan ser utilizados para más de una aplicación, en este sentido el progreso en los procedimientos de síntesis y modificación post sintética, así como el desarrollo de metodologías de predicción y diseño de nuevas MOF son cruciales [53].

1.3. Adsorción de Dióxido de Carbono en MOF

El fenómeno de adsorción se refiere al enriquecimiento de uno o más componentes (moléculas, átomos o iones) en la vecindad de una interface. En el contexto de este trabajo una de las fases es sólida (el material poroso) y la otra es un fluido (gas o vapor). La fase sólida se conoce como *adsorbente*, al fluido se le denomina *adsortivo*, y al fluido adsorbido en el material se le llama *adsorbato*. El *espacio de adsorción* es la región del material ocupada por el adsorbato. Debido a que en ocasiones es **difícil** distinguir entre los fenómenos de adsorción y absorción, se suele emplear la palabra *sorción* para referirse a ambos procesos, así como los términos *sorbente*, *sorbato* y *sortivo*.

La adsorción puede ser física (*fisisorción*) o química (*quimisorción*). La primera es un fenómeno que se da donde sea que un gas adsorbible (*el adsortivo*) sea puesto en contacto con la superficie de un sólido (el adsorbente), las fuerzas de interacción involucradas en este proceso son las mismas responsables del comportamiento no ideal y de la condensación de los gases. En este proceso las moléculas del adsorbato conservan su identidad química y pueden regresar a la fase del fluido por medio del proceso de desorción. La fisisorción es un fenómeno con poco grado de especificidad, y las moléculas del fluido se pueden adsorber formando arreglos en multicapa; es un proceso exotérmico, pero la energía involucrada es menor que energía de condensación del adsortivo.

La *quimisorción* implica la formación de enlaces químicos entre adsorbente y adsorbato de modo que las moléculas del adsortivo no recuperan su identidad con el proceso de desorción, estas interactúan con las zonas reactivas del sólido, y lo hacen formando únicamente arreglos de monocapas. Las energías de quimisorción son semejantes a las involucradas en reacciones químicas [45].

La adsorción de dióxido de carbono en materiales porosos es un tema que ha sido ampliamente estudiado debido al incremento acelerado de emisiones antropogénicas de CO₂ observado en las últimas décadas. Entre las estrategias contempladas para reducir las emisiones de CO₂ se encuentran los métodos de captura y almacenaje de carbono (CCS).

Uno de los objetivos de los CCS es desarrollar materiales que puedan ser utilizados para capturar el dióxido de carbono emitido por fuentes estacionarias tales como centrales de generación de energía eléctrica que funcionan a base de carbón o gas natural. Los enrejados metal-orgánicos forman parte de las tecnologías CCS estudiadas debido a sus grandes áreas superficiales, porosidad permanente y funcionalidad. Su capacidad de adsorción de CO_2 se puede determinar midiendo la captura gravimétrica de CO_2 que es la cantidad de dióxido de carbono adsorbida por unidad de masa del material o a través de la captura volumétrica de CO_2 , que se refiere a cuán densamente puede almacenarse el CO_2 dentro del material [14].

Entre las características que se busca en estos materiales es que exhiban una alta capacidad de captura y selectividad hacia CO_2 . Los estudios de adsorción de CO_2 en MOF han brindado información valiosa acerca del tipo de interacciones que pueden favorecer la captura de dióxido de carbono. Por ejemplo, se ha visto que la presencia de grupos funcionales que contienen nitrógeno, tales como las alquilaminas, y de otros grupos polares como $-\text{OH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, etc., en la estructura de algunos MOF, puede mejorar su capacidad de captura de CO_2 . Esto se atribuye a las fuerzas electrostáticas y de **dispersión** que resultan de la interacción del momento cuadrupolar del dióxido de carbono con los momentos dipolares generados por la presencia de grupos funcionales polares en la superficie del MOF [54, 55]. También se ha demostrado que la ocurrencia de sitios de coordinación libres (OMS) en la estructura de ciertos MOF puede favorecer la captura de CO_2 a través de la interacción entre la carga parcial positiva del catión y el momento cuadrupolar del dióxido de carbono [56].

1.3.1. Adsorción en presencia de agua

Los procesos de captura y separación de dióxido de carbono a nivel industrial involucran el contacto del material con vapor de agua, por ello, es de particular interés sintetizar materiales que muestren buena estabilidad estructural y reciclabilidad en presencia de H_2O .

En años recientes no sólo se han sintetizado MOF que preservan su estructura al contacto con el agua sino que además, se ha explorado el confinamiento de moléculas de dicho disolvente como una estrategia para mejorar la capacidad de captura de CO_2 de las MOF. En el año 2006, Llewellyn y colaboradores [57], demostraron que la presencia de agua en los poros de MIL-53(Cr) induce un cambio en la morfología de sus cavidades [57]. Este efecto provoca una mejora considerable en la selectividad del material hacia CO_2 con respecto a CH_4 . Además, comprobaron que el material funcionalizado con agua conserva el 88 % de su capacidad de captura de CO_2 original medida en condiciones anhidras .

Por otro lado, Matzger y colaboradores [58], comprobaron que el MOF Co-DOBDC preserva cerca del 85 % de su capacidad de captura de CO_2 , con respecto al material en condiciones anhidras, después de haber confinado diferentes cantidades de agua dentro de las cavidades del material.

Un estudio sobre la captura de CO_2 en presencia de agua en los sistemas UiO-66 y MIL-100(Fe) [59], demostró que la capacidad de captura de CO_2 de UiO-66 no se ve afectada por la presencia de agua en sus poros, por el contrario, observaron un aumento en la captura de CO_2 en MIL-100(Fe) aproximadamente cinco veces mayor con respecto al material en condiciones anhidras cuando el porcentaje de humedad relativa fue cercano al 40 % .

El efecto sobre la adsorción de CO_2 debido a la presencia grupos polares como el $-\text{OH}$ ha sido estudiado recientemente en un grupo de materiales isoestructurales, a saber, InOF-1, NOTT-400 y NOTT-401 [12]. Las cavidades de estos sistemas contienen grupos $\mu_2\text{-OH}$ y se ha observado una mejora en su capacidad de captura de dióxido de carbono cuando se confinan pequeñas cantidades de agua dentro de los poros. Estudios computacionales sugieren que el H_2O y los grupos hidroxilo de estas estructuras establecen puentes de hidrógeno entre sí que reducen el tamaño del poro y mejoran el empaquetamiento de las moléculas de CO_2 [12].

Capítulo 2

Estructuras de Hofmann: $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$

El grupo de platino es un conjunto de elementos químicos constituido por seis metales de transición: Ru, Os, Rh, Ir, Pd y Pt. Estos están presentes en la estructura de una clase de enrejados metal-orgánicos con propiedades magnéticas, ópticas, dieléctricas y de adsorción que han sido aprovechadas para estudiar procesos catalíticos, almacenamiento de radiación, diseño de fármacos y desarrollo de sensores [60–63].

Un subconjunto de estos compuestos, conocidos como estructuras tipo Hofmann, combinan más de un tipo de metal en sus estructuras, donde al menos uno es un elemento del grupo del platino. En particular se ha demostrado que agentes externos como la temperatura, la radiación electromagnética y la adsorción de ciertas moléculas pueden inducir transiciones de espín de los átomos de hierro de la red $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ que van acompañadas de cambios en las propiedades estructurales, magnéticas y físicas del material [16]. En este capítulo se describen las propiedades estructurales de las redes tipo Hofmann, en particular de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ y se comentan algunos de los estudios de adsorción que se han efectuado con este material.

Estructuras tipo Hofmann

Los enrejados metal-orgánicos tipo Hoffmann se componen de capas bidimensionales formadas por entidades de coordinación $\text{M}[\text{M}'(\text{CN})_4]$, donde cada par de cationes metálicos, M y M' , se conectan entre sí a través de un grupo cianuro (CN^-). Estas capas se apilan por medio de ligandos orgánicos pilares (L) que actúan como puente entre pares de átomos M de capas adyacentes, dando lugar a una estructura porosa tridimensional con fórmula $\text{M}(\text{L})[\text{M}'(\text{CN})_4]$ donde cada ión M exhibe una geometría de coordinación octaédrica, enlazándose ecuatorialmente con cuatro grupos cianuro y axialmente con dos ligandos, mientras que cada ión M' se coordina con cuatro grupos CN^- en disposición de cuadrado plano [1].

Una familia de estos compuestos con fórmula $\text{Fe}(\text{II})(\text{L})[\text{M}(\text{II})(\text{CN})_4]$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$), se ha distinguido por presentar entrecruzamiento de espín (SCO), un fenómeno a través del cual la configuración electrónica de los iones de hierro, ubicados en los sitios octaédricos de la red, cambia de manera reversible entre estados de alto espín (HS) y bajo espín (LS) por la acción de perturbaciones externas como la temperatura, la presión y la radiación electromagnética [15].

Asimismo se ha demostrado que la adsorción de ciertos iones y moléculas dentro de los poros de estructuras con $\text{L} = \text{pz}$ (pirazina), azpy (4,4'-azopiridina, dpe (1,2-bis(4-piridil)etileno), bpe (1,2-bis(4-piridil)etano), bpac (1,2-bis(piridil)acetileno), puede inducir transiciones de espín (SCO) reversibles en un intervalo de temperaturas cercanas a la del ambiente, que van acompañadas de cambios en las propiedades magnéticas, ópticas, dieléctricas y estructurales del material. Este comportamiento ha sido aprovechado para estudiar procesos como el almacenamiento de radiación electromagnética, en particular, de luz visible, además de volverlos especialmente atractivos para su posible aplicación práctica como sensores [1].

Fe(pz)[Pt(CN)₄]

Fe(pz)[Pt(CN)₄] es una MOF 3D tipo Hofmann que cristaliza en un grupo espacial tetragonal $P4/mmm$. En su estructura cada anión [Pt(CN)₄]²⁻ cuadrado plano se conecta a cuatro centros Fe(II) octaédricos a través de enlaces Pt-CN-Fe, formando arreglos bidimensionales Fe[Pt(II)(CN)₄] que se extienden en la dirección del plano (0 0 1), ver Figura 2.1. Las pirazinas (pz) se coordinan en las posiciones axiales de los iones Fe(II) funcionando como pilares que unen capas Fe[Pt(II)(CN)₄] adyacentes para dar lugar a una red microporosa tridimensional con cavidades que se extienden a lo largo de las direcciones (0 1 0) y (0 0 1), ver Figura 2.2.

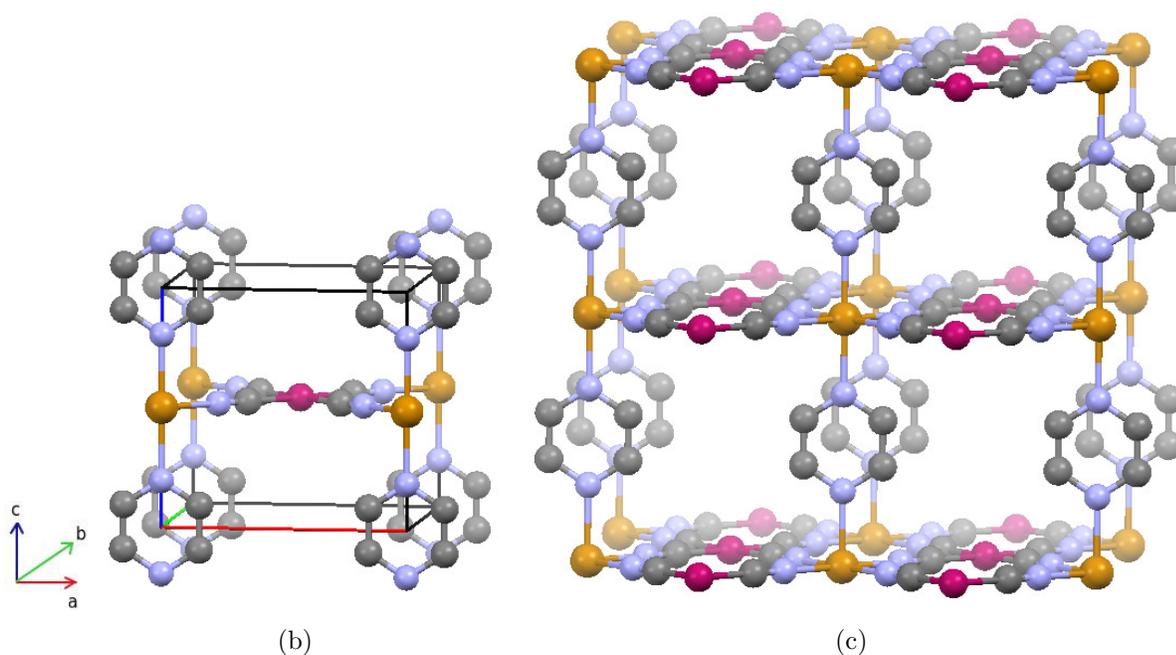


Figura 2.1: Estructura cristalina de Fe[Pt(II)(CN)₄]. (a) Celda Unitaria. (b) Estructura tridimensional vista a lo largo de la dirección (0 1 0). Código de colores: amarillo: Fe; púrpura: Pt; azul: N; gris: C.

Esta red experimenta una transición de espín de primer orden a temperaturas cercanas a la del ambiente, con temperaturas críticas de 285 y 309 K para los estados de bajo espín (LS) y alto espín (HS), respectivamente. Dicha transición induce cambios en la métrica de la red, por ejemplo, a 293 K, los poros paralelos a las direcciones (1 0 0) en el estado de alto espín presentan una sección transversal de $3.92 \text{ \AA} \times 4.22 \text{ \AA}$, mientras que en el estado

de bajo espín son de menor tamaño ($3.43 \text{ \AA} \times 3.94 \text{ \AA}$), los parámetros de celda de ambos estados de espín se muestran en el Apéndice B. Las modificaciones en las dimensiones de la red de $\text{Fe}[\text{Pt}(\text{II})(\text{CN})_4]$ debidas al entrecruzamiento de espín están acompañadas por cambios en las propiedades fisicoquímicas del mismo, siendo el cambio de color el más llamativo ya que pasa de un tono amarillo (HS) a uno magenta (LS), o viceversa [16].

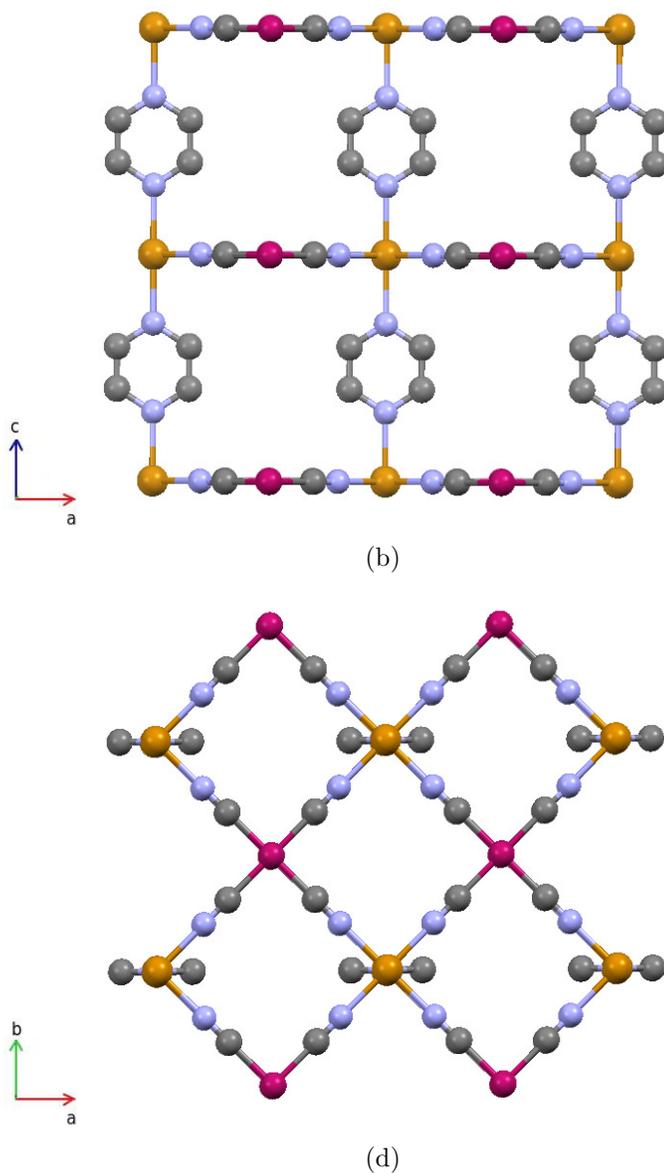


Figura 2.2: Poros de $\text{Fe}[\text{Pt}(\text{II})(\text{CN})_4]$. (a) Poros paralelos a la dirección $(0\ 1\ 0)$. (b) Poros paralelos a la dirección $(0\ 1\ 0)$ Código de colores: amarillo: Fe; púrpura: Pt; azul: N; gris: C.

Uno de los aspectos más interesantes de este material es que las moléculas de pirazina pueden girar en torno al eje que las une con los iones de hierro (Figura 2.3). Se ha demostrado que la rotación de estos ligandos depende de la configuración de espín de la red, siendo más libre en el estado de alto espín. El movimiento de las moléculas de pirazina se puede restringir al pasar del estado HS al estado LS, o por la inclusión de moléculas como benceno dentro de los poros del material, esto último puede darse sin que ocurra una transición de espín [64].

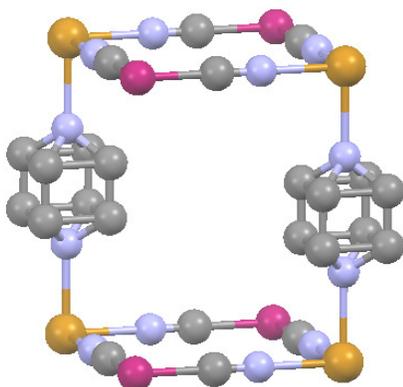


Figura 2.3: Representación de la disposición de las moléculas de pirazina en la red de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot$. Código de colores: amarillo: Fe; púrpura: Pt; azul: N; gris: C.

Se ha demostrado que la adsorción de ciertas moléculas o iones dentro de las cavidades del material puede favorecer la ocurrencia de alguno de los estados de espín del material. Por ejemplo, Ohba, M. y colaboradores [16], demostraron que la fisorción a 293 K, de disolventes polares como agua, acetona y algunos alcoholes (metanol, etanol, 2-propanol), y ciertos compuestos aromáticos como furano, piridina, tiofeno y tolueno estabilizan la forma $\text{Fe}[\text{Pt}(\text{II})(\text{CN})_4]-\text{HS}$; mientras que CS_2 estabiliza la forma $\text{Fe}[\text{Pt}(\text{II})(\text{CN})_4]-\text{LS}$; otras moléculas como O_2 , N_2 y CO_2 no afectan la configuración de espín del material. Lo más sobresaliente es que el sistema no vuelve a su estado de espín original tras la desorción de las moléculas, pero puede recuperarlo con cambios adecuados de temperatura [16].

Por otro lado, existe evidencia de que los centros tetracoordinados de platino pueden mejorar la selectividad del material hacia ciertas moléculas a través de un proceso de quimisorción, por ejemplo, se ha demostrado que las moléculas de Cl_2 , Br_2 y I_2 se pueden enlazar en las posiciones axiales de algunos centros de Pt(II) a través de un proceso óxido-reducción

formando derivados con fórmula $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{II,IV})(\text{CN})_4-\text{X}]$ ($\text{X}=\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$). Los halógenos en estas estructuras inducen cambios en el estado de espín del material, el ion Cl^- estabiliza el estado HS, mientras que Br^- y I^- estabilizan el estado LS, [65, 66]. Arcís-Castillo et.al., informaron que la molécula de dióxido de azufre se puede coordinar axialmente con los centros de Pt(II) a través de los átomos de azufre, estabilizando ligeramente el estado de alto espín [67].

Estudios computacionales de clatratos $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{II})(\text{CN})_4]-\text{G}$ ($\text{G}=\text{furano, pirrol, tiofeno, CS}_2, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O, I, benceno, pirazina, thiourea, y SO}_2$) muestran que este tipo de redes proveen dos sitios preferenciales de adsorción, uno entre los ligandos orgánicos (sitio A) y otro entre los centros de platino (sitio B), ver Figura 2.4. En particular se ha visto que la molécula de H_2O interactúa con $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ a través del sitio A [68], mientras que CO_2 puede interactuar con ambos sitios (A y B) de la red [16].

El presente trabajo tiene por objeto profundizar sobre las propiedades de adsorción, la estabilidad estructural y reciclabilidad de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ frente CO_2 y H_2O , así como evaluar el efecto sobre la capacidad de adsorción de CO_2 de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ cuando se confinan pequeñas cantidades de agua en su cavidades.

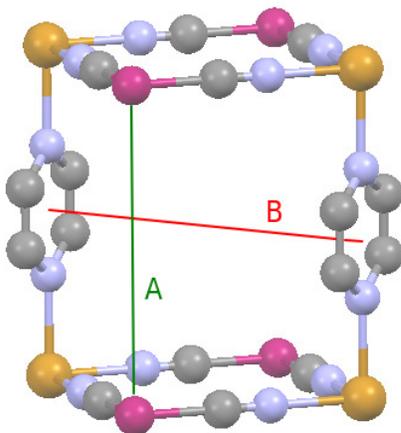


Figura 2.4: Sitios preferentes de adsorción en la red de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$. Código de colores: amarillo: Fe; púrpura: Pt; azul: N; gris: C.

Capítulo 3

Desarrollo Experimental

En este capítulo se explica brevemente la metodología seguida para alcanzar los objetivos planteados en este trabajo, ésta se compone de dos etapas, la primera abarca la síntesis y caracterización térmica y estructural del material objeto de estudio, a saber, el MOF tipo Hofmann $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$; la segunda consiste en la caracterización fisicoquímica del material por medio de experimentos independientes de adsorción de agua (H_2O) y dióxido de carbono (CO_2), y experimentos de co-adsorción de H_2O y CO_2 .

Primeramente, se describen los instrumentos y sustancias químicas que se utilizaron para realizar la síntesis de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$, y se da una explicación general del procedimiento seguido para sintetizarlo. A continuación, se enuncian las técnicas que se emplearon para caracterizar térmica y estructuralmente el material, éste incluye información relevante sobre los equipos utilizados y las condiciones bajo las cuales se realizaron las mediciones. Finalmente, se da una explicación detallada acerca de cómo se realizaron los experimentos de adsorción y co-adsorción. En esta sección se explica el procedimiento de activación de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$, se da una breve descripción del funcionamiento del equipo de adsorción utilizado y de las condiciones bajo las cuales se operó.

Metodología

La metodología utilizada para comprobar la hipótesis propuesta en este trabajo se basó en la ejecución de experimentos de adsorción de H₂O, CO₂ y experimentos de co-adsorción de H₂O y CO₂ en Fe(pz)[Pt(CN)₄]. Primero se realizó la síntesis del material Fe(pz)[Pt(CN)₄] y su caracterización térmica y estructural. Después se midieron isothermas de adsorción de agua a 25 °C para determinar la entalpía isóstera de adsorción. También se midió la capacidad de adsorción de agua de Fe(pz)[Pt(CN)₄] y se evaluó la reciclabilidad de Fe(pz)[Pt(CN)₄] tras varios ciclos de adsorción de H₂O. Posteriormente, se midió la capacidad de adsorción de CO₂ del material y se evaluó la reciclabilidad del material tras varios ciclos de adsorción de CO₂. Finalmente, se midió la captura de CO₂ en Fe(pz)[Pt(CN)₄] variando la concentración agua en los poros del material por medio de experimentos de co-adsorción de H₂O y CO₂.

3.1. Síntesis

3.1.1. Equipos y reactivos

La síntesis del material (Fe(pz)[Pt(CN)₄]) se realizó con reactivos grado analítico (Tabla 3.1). Para preparar las disoluciones se utilizó agua desionizada con una conductividad de 5.5 µS/m, y metanol grado HPLC (Tabla 3.1). Las mediciones volúmetricas se hicieron con material de vidrio, tipo A, marca Pyrex. El pesaje de reactivos sólidos se realizó con una balanza analítica Explorer Pro OHAUS modelo EX124 con sensibilidad mínima de 0.1 mg.

3.1.2. Metodología

Fe(pz)[Pt(CN)₄] se sintetizó con base en el procedimiento reportado por V. Niel et.al. [15]. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica,^a se agregaron 2 ml de una disolución acuosa 0.05 M de K₂[Pt(CN)₄]·3 H₂O a 2 ml de una disolución H₂O/MeOH (1:1) de Fe(BF₄)₂·6 H₂O (0.05 M) y pirazina (0.05 M), con agitación constante. Un precipitado amarillo se formó inmediatamente, para separarlo se colocó la mezcla de

^aCiudad de México: 25 °C y 0.77 atm.

reacción en una centrifuga de Thermo Fisher Scientific modelo Sorvall ST 8 a 3000 rpm por cinco minutos. Para purificar el material se suspendió el precipitado en acetona grado analítico (Tabla 3.1) y se procedió a centrifugar la mezcla resultante a 3000 rpm por cinco minutos, este paso se realizó por triplicado. A continuación se filtró la mezcla a presión reducida y se obtuvo un polvo amarillo, el cual se calentó a 180 °C en condiciones de vacío durante dos horas para activarlo.

Tabla 3.1: Reactivos utilizados en la síntesis de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$.

Nombre	Fórmula	Pureza	Marca/LOTE
Tetrafluoroborato de hierro (II) hexahidrato	$\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	97 %	Sigma-Aldrich MKCG6215
Tetracianoplatinato (II) de potasio trihidrato	$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	98 %	Sigma-Aldrich
Pirazina	$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$	$\geq 99 \%$	Sigma-Aldrich 1002804793
Metanol	CH_3OH	$\geq 99 \%$	J.T.Baker X15C04
Acetona	CH_3COCH_3	$\geq 99 \%$	MEYER

3.2. Caracterización Térmica y Estructural

La caracterización térmica y estructural del material recién sintetizado se realizó por medio de las técnicas de análisis termogravimétrico (TGA), y difracción de rayos X de polvos (DRXP) y espectroscopía en el infrarrojo (IR), respectivamente.

3.2.1. Difracción de rayos X de polvos

Los difractogramas de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ se obtuvieron con un difractómetro Rigaku modelo Ultima IV equipado con un módulo de polvos para geometría Bragg-Brentano y lámpara de cobre con radiación K_α de longitud de onda, $\lambda_{\text{K}_\alpha}$, de 1.5405 Å. Las mediciones se realizaron a 25 °C, en el intervalo de 2θ de 5 a 50°, con un paso angular de 0.02° y razón de cambio de 1.0°/min, se utilizó un filtro de níquel para eliminar la radiación λ_{K_β} de la lámpara de cobre.

3.2.2. Espectroscopia en el Infrarrojo

El espectro en el infrarrojo del material (Fe(pz)[Pt(CN)₄]) recién sintetizado se midió con un espectrómetro de Thermo Fisher Scientific modelo Nicolet iS5 FT-IR equipado con un módulo de reflectancia total atenuada (ATR) con cristal de diamante. Las mediciones se efectuaron a 25 °C en el intervalo de número de onda, ν , de 4000 a 550 cm⁻¹, con una resolución de 1.0 cm⁻¹ y 64 escaneos.

3.2.3. Análisis Termogravimétrico

El análisis térmico de (Fe(pz)[Pt(CN)₄]) recién sintetizado se realizó en un equipo de TA Instruments modelo Q500HR. Las mediciones se realizaron en atmósfera de nitrógeno, en el intervalo de temperatura, de 30 a 530 °C a una razón de calentamiento de 10 °C/min.

3.3. Experimentos de Adsorción

3.3.1. Equipo de Adsorción

Los experimentos de adsorción se realizaron en un equipo de Sorción Dinámica de Vapores (DVS) de Surface Measurement Systems (SMS) modelo Advantage 1. El equipo mide el cambio en masa de una muestra conforme ésta adsorbe o desorbe vapor de un disolvente a temperatura constante [69]. Éste cuenta con una microbalanza en la que se suspenden dos portamuestras de cuarzo, uno para la muestra y otro de referencia; tiene dos reservorios de generación de vapores, uno para agua y uno para disolventes orgánicos, y puede usar aire o nitrógeno como gas portador. Cuando el gas portador pasa a través de uno de los disolventes, se satura con vapor de éste, luego, pasa por un sistema de controladores de flujo másico (MFC) que permiten regular la presión relativa del vapor de disolvente (P/P_o)^b, entonces, un flujo de concentración conocida de disolvente incide sobre la muestra, y se mide el cambio en masa de la muestra asociado a la sorción del disolvente.

^bLa presión relativa se define como el cociente entre la presión de equilibrio (P) y la presión de saturación (P_o) de vapor de un disolvente a una temperatura (T). En el caso de vapor de agua, al cociente (P/P_o) se le conoce también como humedad relativa (RH). En este trabajo tanto la presión relativa como la humedad relativa se expresan como porcentajes.

3.3.2. Activación de Muestras

Las muestras de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ utilizadas en los experimentos de adsorción se activaron por calentamiento a $180\text{ }^\circ\text{C}$ con un flujo constante de nitrógeno de 150 sccm^c por dos horas. La activación se realizó en el equipo DVS Advantage 1 descrito anteriormente y se utilizó nitrógeno gaseoso de alta pureza ($\geq 99\%$) de PRAXAIR.

3.3.3. Adsorción de Agua

Para esto, se midieron Las isothermas de adsorción de agua se midieron a 25 y $35\text{ }^\circ\text{C}$ de 0 a 90% de humedad relativa (RH) con tiempo de equilibrio de 90 min^d por paso. Las mediciones se realizaron con una muestra de 25 mg de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ activada, se utilizó agua desionizada (conductividad de $5.5\text{ }\mu\text{S/m}$) como fuente de vapor de H_2O y aire a 150 sccm como gas portador^e. La entalpía de adsorción de agua se determinó aplicando el método isotérico de adsorción (Apendice C).

Por otra parte, se calculó la entalpía isóstera de adsorción de ciclohexano (Apendice C), un disolvente no polar, para comparar el valor obtenido para agua. Se midieron las isothermas de adsorción de ciclohexano a 25 y $35\text{ }^\circ\text{C}$ de 0 a 85% de presión relativa (P/P_o) con tiempo de equilibrio de 40 min por paso. Las mediciones se realizaron con una muestra de 25 mg de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ activada, se utilizó ciclohexano grado HPLC (Pureza $\geq 99\%$) de Sigma-Aldrich y nitrógeno gaseoso de alta pureza ($\geq 99\%$) de PRAXAIR a 100 sccm como gas portador.

^cLos controladores de flujo másico (MFC) miden el flujo de vapor en centímetros cúbicos estándar por minuto (sccm por sus siglas en inglés). En condiciones estándar de presión y temperatura, esto es, a 273.15 K y $10 \times 10^5\text{ Pa}$, $1\text{ sccm} = 4.48 \times 10^{17}\text{ mol/s}$.

^dUn criterio para establecer el tiempo de equilibrio es la razón de cambio de masa respecto al tiempo (dm/dt) que se puede calcular a partir de la expresión $dm/dt = 2 \times 10^{-5}\text{ g/m}$, donde m es la masa de la muestra expresada en gramos. En cada paso de las isothermas de adsorción de agua, el valor experimental de dm/dt alcanzado en 90 min es menor al valor teórico (0.08%), por tanto, se puede asegurar que en cada paso de las isothermas se alcanzó el equilibrio.

^eSe utilizó aire comprimido (1.4 bar) como gas portador, éste se hace pasar través de un secador de membrana Beko Drypoint DM 08-14R que reduce la humedad del aire a $\sim 0.9\%$ RH.

La reciclabilidad del material frente a H₂O se determinó realizando ciclos de adsorción de agua en los que se determinó la capacidad de adsorción de H₂O en Fe(pz)[Pt(CN)₄]. Se efectuaron cuatro ciclos de adsorción en los que se midió el cambio en masa de una muestra (25 mg) de Fe(pz)[Pt(CN)₄] debida a la adsorción de H₂O en función del tiempo.

En cada ciclo, la adsorción se realizó exponiendo el material a un flujo de vapor agua (150 sccm y a 90 % RH) hasta saturar el material. A continuación se realizó la desorción de H₂O, para ello se disminuyó el porcentaje de humedad relativa de 90 a 0 % RH, pero manteniendo el flujo de aire de (150 sccm) sobre la muestra hasta desorber por completo el H₂O. El tiempo de equilibrio para cada paso (adsorción o desorción) fue de 12 h. Las mediciones se realizaron a 25 °C. Se utilizó agua desionizada (conductividad de 5.5 µS/m) como fuente de vapor de H₂O y aire como gas portador.

Finalmente se midió el patrón de difracción de rayos X de polvos de la muestra de Fe(pz)[Pt(CN)₄] sometida a los ciclos de adsorción de H₂O para comprobar que conservó su estructura cristalina, ésto se realizó tal como se explica en la **sección de PXRD**.

3.3.4. Adsorción de Dioxido de Carbono

La capacidad de adsorción de CO₂ de Fe(pz)[Pt(CN)₄] se determinó midiendo la captura gravimétrica de CO₂ en el material. Para ello se expuso una muestra (25 mg) de Fe(pz)[Pt(CN)₄] a un flujo de CO₂ (150 sccm) y se midió el cambio en masa de la muestra debida a la adsorción de CO₂ en función del tiempo. El experimento se realizó a 25 °C y el tiempo de equilibrio fue de 50 min ($dm/dt < 0.08\%$). Se utilizó una muestra de Fe(pz)[Pt(CN)₄] activada y CO₂ gaseoso de alta pureza ($\geq 99\%$) de PRAXAIR.

La reciclabilidad del material frente a CO₂ se determinó realizando ciclos de adsorción de agua en los que se determinó la capacidad de adsorción de CO₂ en Fe(pz)[Pt(CN)₄]. Se efectuaron cuatro ciclos de adsorción en los que se midió el cambio en masa de una muestra (25 mg) de Fe(pz)[Pt(CN)₄] debida a la adsorción de CO₂ en función del tiempo.

En cada ciclo, la adsorción se realizó exponiendo el material a un flujo de CO₂ (150 sccm) hasta saturación (50 min, dm/dt < 0.08 %). A continuación se realizó la desorción de CO₂, para ello se cambió el flujo de CO₂ por uno de aire de (150 sccm) y se permitió la desorción completa de CO₂ del material (30 min, dm/dt < 0.08 %). Las mediciones se realizaron a 25 °C en una muestra de Fe(pz)[Pt(CN)₄] activada. Finalmente se midió el patrón de difracción de rayos X de polvos de la muestra de Fe(pz)[Pt(CN)₄] sometida a los ciclos de adsorción de CO₂ para comprobar si la muestra conservó su estructura cristalina, ésto se realizó tal como se explica en la **sección de PXRD**.

3.3.5. Co-adsorción de H₂O y CO₂

En esta etapa se midió la capacidad de adsorción de CO₂ de Fe(pz)[Pt(CN)₄] variando la concentración de agua en los poros del material. Para ello, se hicieron experimentos de co-adsorción de H₂O y CO₂; cada experimento se efectuó de la siguiente manera: primero se expuso una muestra de Fe(pz)[Pt(CN)₄] a un flujo constante(150 sccm) de vapor de agua imponiendo un porcentaje de humedad relativa; se permitió la adsorción de agua en la muestra hasta alcanzar el equilibrio (dm/dt < 0.08 %; ~100 min); a continuación, se cambió el flujo de agua por uno de CO₂ y se midió la captura gravimétrica de CO₂ en función del tiempo en la muestra de material funcionalizado con agua. El flujo de CO₂ se mantuvo constante hasta que el cambio en masa de la muestra con respecto al tiempo alcanzara un valor menor al 0.08 %.

Se realizaron dos experimentos a 25 °C en los que la adsorción de agua se realizó a diferentes porcentajes de humedad relativa (50 y 70 % RH, respectivamente). En cada experimento, se utilizó una muestra de 25 mg de Fe(pz)[Pt(CN)₄] (activada). Se utilizó agua desionizada (conductividad de 5.5 µS/m) como fuente de vapor de H₂O y aire como gas portador, con un flujo de 150 sccm. Para la captura gravimétrica de dióxido de carbono se impuso un flujo de 150 sccm de CO₂ gaseoso de alta pureza (≥99 %) de PRAXAIR.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan y analizan los resultados más relevantes de este proyecto. Primero se resumen los datos obtenidos de la caracterización térmica y estructural de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$, realizada por medio de las técnicas de difracción de rayos X de polvos, espectroscopía en el infrarrojo y análisis termogravimétrico. Después se discuten las propiedades de adsorción de agua de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ y su reciclabilidad frente a dicho disolvente a partir de la información de las isothermas y ciclos de adsorción medidos experimentalmente. A continuación se examinan los experimentos de adsorción de dióxido de carbono en $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ en condiciones anhidras y su reciclabilidad frente a CO_2 . Finalmente se discuten los resultados de los experimentos de co-adsorción de H_2O y CO_2 en $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$.

4.1. Caracterización térmica y estructural

Difracción de rayos X de polvos

La síntesis de $\text{Fe}(\text{Pz})[\text{Pt}(\text{CN}_4)]$ produjo un sólido amarillo cristalino, el patrón de difracción de rayos X del material recién sintetizado se muestra en la Figura 4.1. En este se observan tres máximos de difracción principales a valores de 2θ de 12, 16 y 20 °C, que coinciden con las posiciones angulares de los planos (0 0 1), (1 1 0) y (1 1 1), respectivamente [16]. El máximo de difracción correspondiente al plano (1 0 1) no se observa en el difractograma de $\text{Fe}(\text{Pz})[\text{Pt}(\text{CN}_4)]$ sintetizado debido al ensanchamiento de las señales.

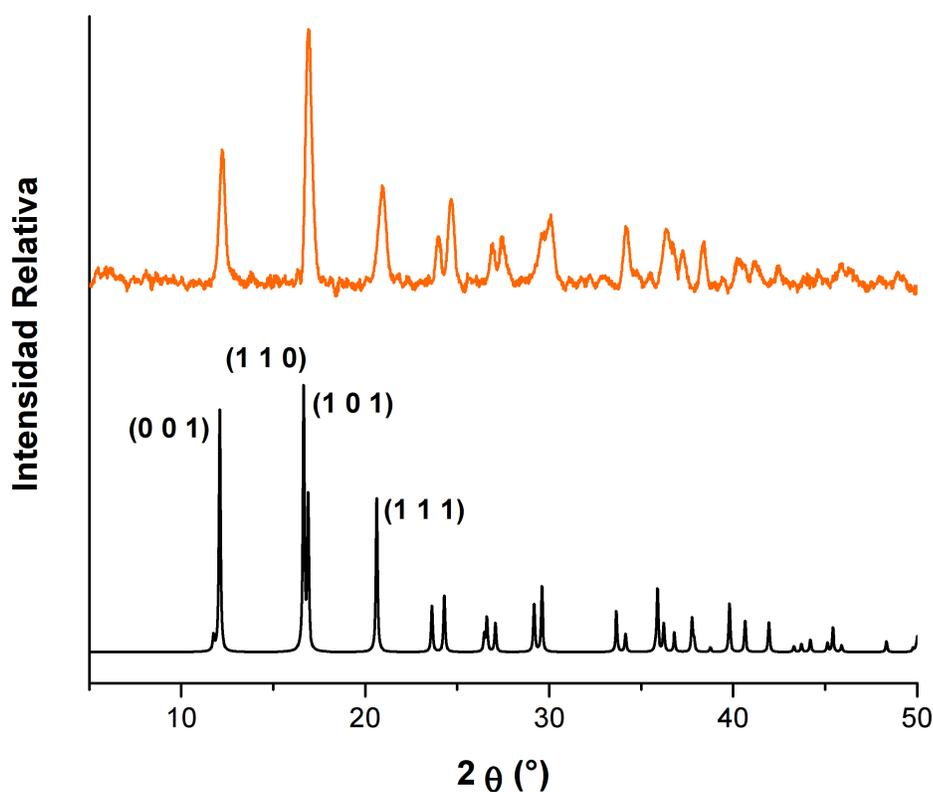


Figura 4.1: Difractogramas de rayos X de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$. Curva naranja: $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ recién sintetizado; Curva negra: Reproducido de [16].

Espectroscopía en el infrarrojo

El espectro en el infrarrojo de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ medido a $25\text{ }^\circ\text{C}$ muestra el porcentaje de transmitancia en función del número de onda, ν , (Figura 4.2). La Tabla 4.1 contiene el valor de ν de las señales del espectro. Las señales características de las moléculas de pirazina aparecen entre 1500 a 800 cm^{-1} y corresponden a los movimientos de extensión de los enlaces CN, y la distorsión del anillo y de los enlaces CH fuera del plano de la molécula [15]. En 2170 cm^{-1} aparece una señal que correspond a la extensión de los enlaces CN de los grupos ciano enlazados a los centros de platino de la red de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$. Estos resultados coinciden con los reportados por Niel, V. et al., [15], ver Tabla 4.1.

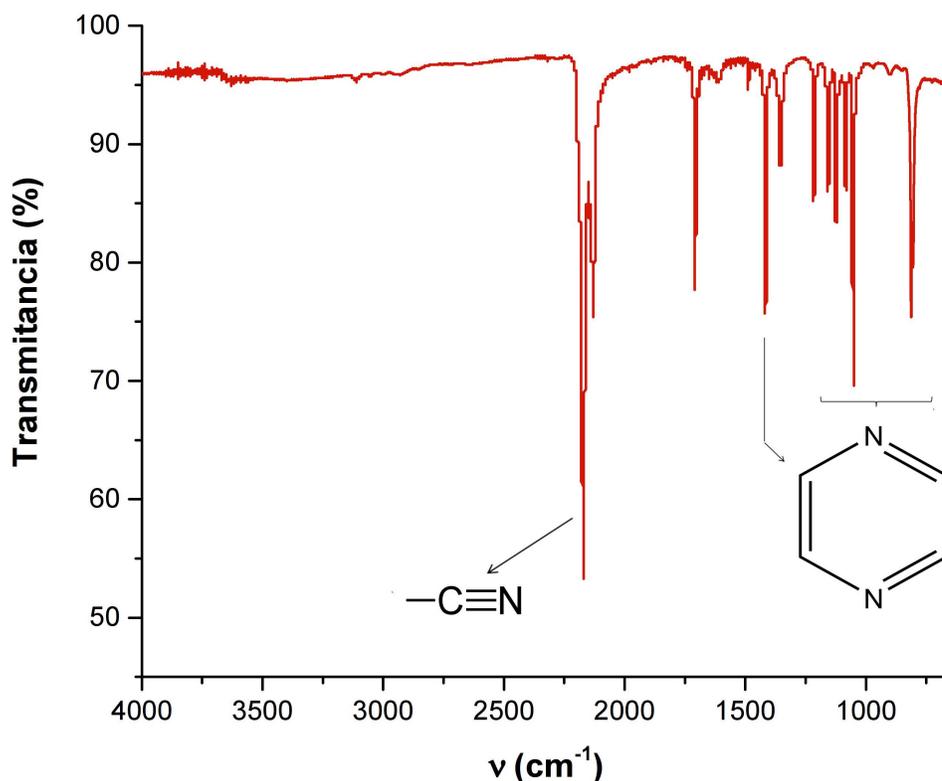


Figura 4.2: Espectro en el infrarrojo de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$.

Tabla 4.1: Asignación de bandas del espectro en el IR de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$: comparación entre los datos de la Figura 4.2 (ν_{exp}) y los datos reportados por Niel, V. et al., (ν_{ref}), [15].

$\nu_{\text{exp}}\text{ cm}^{-1}$	2170	2130	1710	1410	1160	1120	1080	1050	813
$\nu_{\text{ref}}\text{ cm}^{-1}$	2171–2158			1420	1157	1129	1085	1053	805

Análisis termogravimétrico

La curva de descomposición térmica de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (Figura 4.3) muestra la pérdida de masa (% m) del material en función de la temperatura. De acuerdo con ésta, la masa de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ disminuye $\sim 1.8\%$ entre 20 y 120 °C, ésta pérdida de masa puede atribuirse a la evacuación de moléculas de agua que estuvieran confinadas en los poros del material. La descomposición del material comienza aproximadamente a 230 °C. Se observa una disminución 15.6% de masa entre 247 y 280 °C, dicho valor es cercano al porcentaje en masa de pirazina contenido en un mol de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$, a saber, 18.4% (Tabla 4.2). Por lo que esta pérdida de masa puede atribuirse a la descomposición de las moléculas de pirazina del material. Después se observa una pérdida de masa 20.1% entre 402 y 425 °C, ésta puede asociarse a la descomposición de los grupos ciano (CN) que se enlazan con los centros de platino en la red de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$. La pérdida de cuatro grupos CN por mol de material implicaría una disminución de masa de 23.9% (Tabla 4.2), un valor mayor al observado experimentalmente (20.1%).

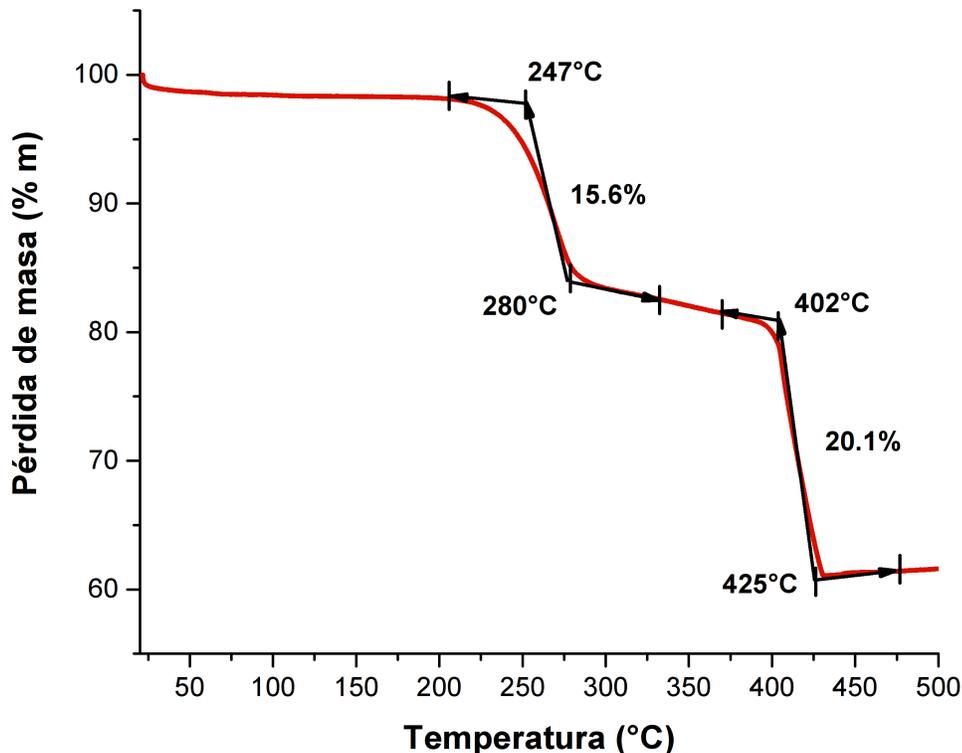


Figura 4.3: Termograma de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$.

4.1. Caracterización térmica y estructural

El porcentaje en masa remanente es de 64.2% y corresponde al contenido de hierro y platino de la muestra. De estos resultados se puede concluir que la descomposición térmica de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ ocurre a temperaturas mayores a 230 °C, lo cual concuerda con los datos disponibles en la literatura. [15, 67]

Tabla 4.2: Constantes de disolventes [70].

Descomposición	T (°C)	PP _{exp} (%)	PP _{teo} (%)
Pirazina	247–280	15.6	18.4
Grupos CN	402–425	20.1	23.9

4.2. Adsorción de agua

Se determinó la capacidad de adsorción de H_2O de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$, para lo cual se midió la isoterma de adsorción de agua a 25°C (Figura 4.4). La curva exhibe la forma de una isoterma tipo V (ver apendice A) y presenta histéresis en todo el intervalo de humedad relativa. La cantidad de agua adsorbida en el material aumenta hasta 1.85 % en el intervalo de 0 a 40 % RH. A continuación la pendiente de grafica se incrementa abruptamente hasta que $\%m_{\text{H}_2\text{O}}$ un valor máximo de 14.65 % a 90 % RH.

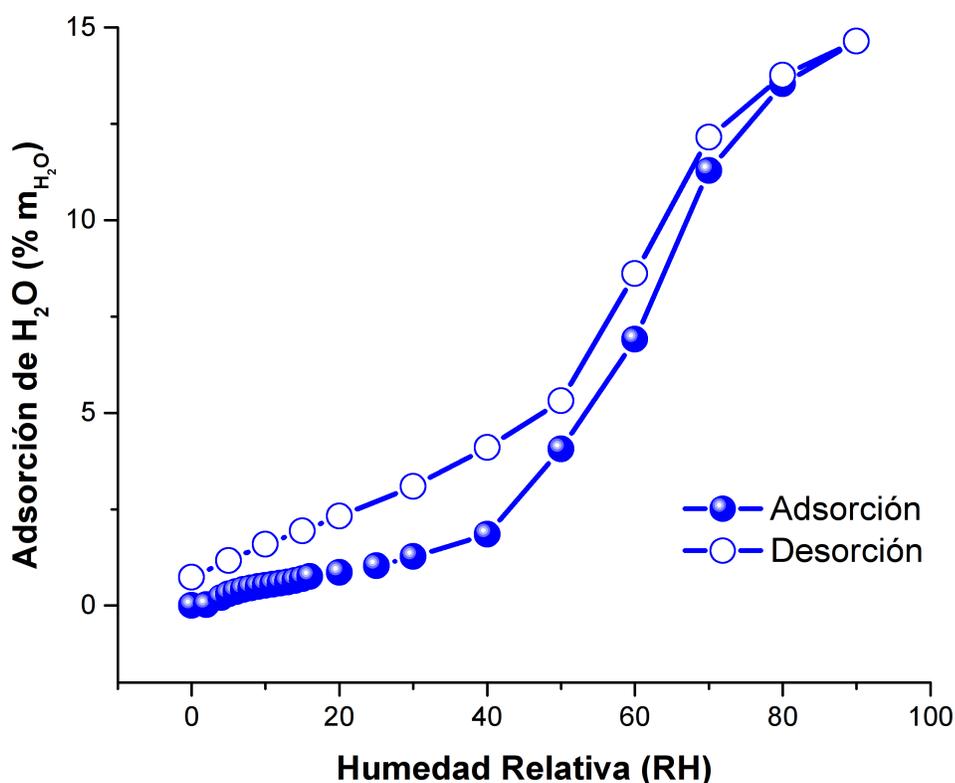


Figura 4.4: Isoterma de adsorción de agua en $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ a 25°C : porcentaje en masa de agua adsorbida $\%m_{\text{H}_2\text{O}}$ en función del porcentaje de humedad relativa (RH)

La forma de la rama de adsorción en el intervalo de 0 a 40 % RH sugiere un comportamiento hidrofóbico del material, por otro lado, la histéresis de la isoterma indica que el proceso de desorción es más lento con respecto a la adsorción, lo que podría estar relacionado con la ocurrencia de interacciones atractivas entre la red de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ y las moléculas de agua.

Para explicar este comportamiento se calculó la entalpía isostérica de adsorción de H_2O (ΔH_{ads}) para lo cual se obtuvieron isothermas de adsorción de agua en $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ a 25 y 35 °C (ver Apéndice C). El valor de ΔH_{ads} obtenido es de -55 kJ/mol , el cual es mayor a la entalpía de vaporización estándar del agua ($\Delta H_{\text{vap}}^\circ = -40.7 \text{ kJ/mol}$, [71]), lo cual sugiere la ocurrencia de interacciones atractivas entre H_2O y la red de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$. Siguiendo la misma metodología (apéndice C), se calculó la entalpía isostérica de adsorción de ciclohexano (C_6H_{12}), un disolvente no polar, obteniéndose un valor de -33 kJ/mol que es comparable con la entalpía de vaporización estándar de C_6H_{12} ($\Delta H_{\text{vap}}^\circ = -30.1 \text{ kJ/mol}$, [71]). La entalpía isostérica de adsorción de ciclohexano es aproximadamente la mitad del calculado para agua y sugiere que las interacciones entre $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ y moléculas H_2O son más fuertes que entre $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ y C_6H_6 .

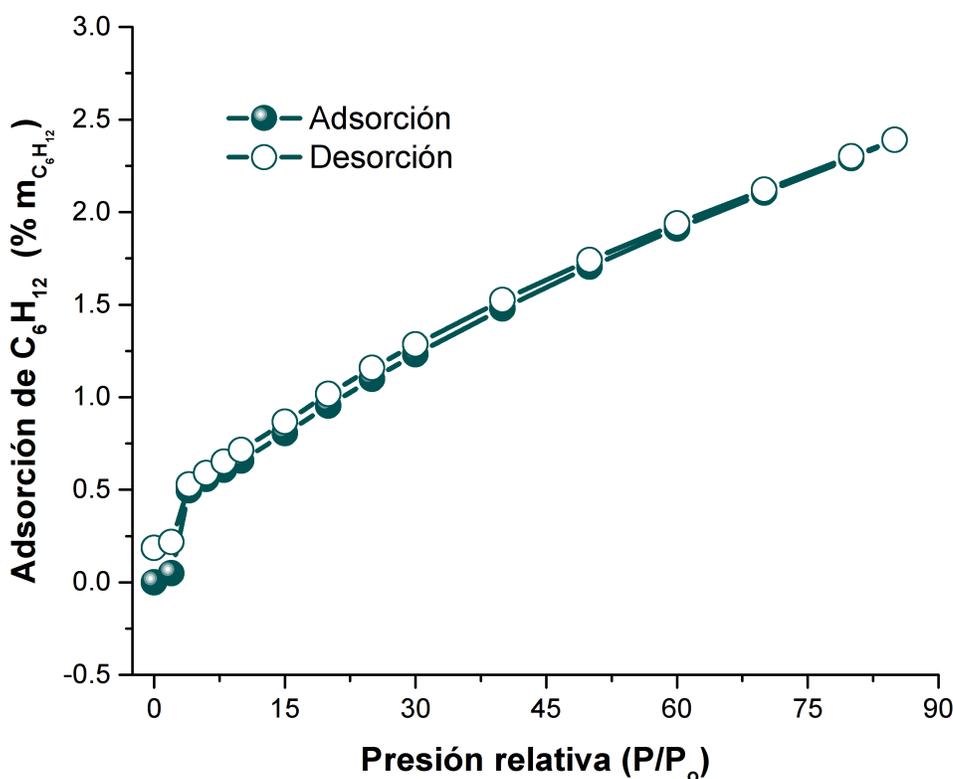


Figura 4.5: Isotherma de adsorción de ciclohexano en $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ a 25 °C: porcentaje en masa de ciclohexano adsorbido $\%m_{\text{C}_6\text{H}_{12}}$ en función de la presión relativa (85 $\%P/P_o$), la presión relativa se expresa como una cantidad porcentual.

La isoterma de adsorción de ciclohexano en $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ a 25°C (Figura 4.5) a diferencia de la isoterma de agua (Figura 4.4), no presenta histéresis, lo cual sugiere una interacción débil entre las moléculas de ciclohexano y la red de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$. Además la adsorción máxima de C_6H_{12} es de 2.5 % a 85 %P/P_o, un porcentaje mucho menor comparado con el observado para la adsorción agua en las mismas condiciones (Figura 4.4). Esto podría estar relacionado con factores estéricos, pues las moléculas de ciclohexano tienen un diámetro cinético mayor comparado con las moléculas de agua ($\sigma_{\text{H}_2\text{O}} \approx 2.7 \text{ \AA}$; $\sigma_{\text{C}_6\text{H}_{12}} \approx 6.0 \text{ \AA}$, [72]) por lo que ocuparían más espacio en las cavidades del material.

El aparente comportamiento hidrofílico de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ puede explicarse en términos de interacciones adsorbato-adsorbato y adsorbato-adsorbente. En este sentido, Paesani, F., et al., [68] realizaron un estudio sobre la adsorción de diferentes cantidades de agua en $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$, mediante cálculos teóricos Monte Carlo/Dinámica Molecular (MC/DM), [68]. La Figura 4.6 muestra el acomodo de diferente número de moléculas de agua (n_{cal}) por celda unidad de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$, resultado de los cálculos realizados por Paesani, F., et al., [68]. Por otro lado, si se adsorbe una molécula de agua por celda unidad (n_{cal}), esta interactúa con las moléculas de pirazina, de modo que su átomo de oxígeno se acomoda en el centro de la celda, mientras que cada uno de sus átomos de hidrógeno interactúan con un átomo de nitrógeno de moléculas de pirazinas adyacentes (Figura 4.6). Cuando n_{cal} es mayor o igual a dos, las moléculas de agua forman puentes de hidrógeno entre sí formando aglomerados de hasta cinco moléculas por celda unidad de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (Figura 4.6).

La Tabla 4.3 y la Figura 4.7 muestran el número de moléculas de agua por celda unidad de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ adsorbidas experimentalmente (n_{exp}) a diferentes condiciones de humedad relativa (RH), estos datos se calcularon con base en los resultados de la isoterma de adsorción de agua medida a 25°C que se muestra en la Figura 4.4. Para adsorber alrededor de 0.5 moléculas de agua por celda unidad de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$, la humedad relativa debe alcanzar un valor del 40 %; si ésta aumenta 10 % más, entonces se adsorbe una molécula de agua por celda unidad (Figura 4.7).

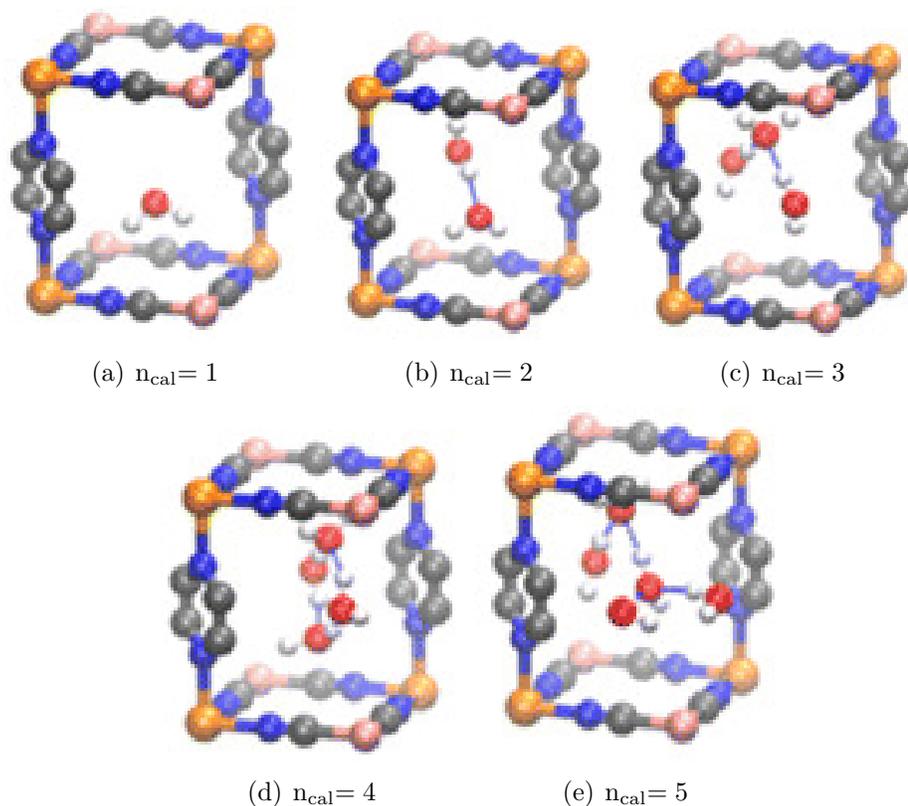


Figura 4.6: Acomodo de moléculas de agua por celda unidad de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (n_{cal}). Código de colores: naranja: Fe; rosa: Pt; azul: N; rojo: O; gris: C; blanco: H. Imagen modificada de [68].

Este comportamiento podría atribuirse al desorden de la red de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ debido a la rotación de las moléculas de pirazina. Se sabe que las pirazinas se comportan como rotores moleculares, y cambian entre cuatro posibles orientaciones (Figura 2.3). La adsorción de una molécula de agua por celda unidad implicaría pasar de un estado con mayor desorden con los ligandos rotando, a uno donde el movimiento de las pirazinas se restringe por la interacción con H_2O tal como lo sugieren Paesani F., et al., [68], ésto implica un costo energético que aparentemente se cubre cuando la humedad relativa es mayor a 40 % (Tabla 4.3).

Una vez que n_{exp} es igual 1 (40 % RH) la adsorción de agua aumenta significativamente tal como se puede observar en la Figura 4.7, los valores de n_{exp} a 60 y 70 % RH son de 1.7 y 2.7, respectivamente, lo que significa un aumento de aproximadamente 1 molécula de agua por cada incremento de humedad relativa del 10 %. Ésto podría estar relacionado

Tabla 4.3: Moléculas de agua adsorbidas experimentalmente por celda unidad de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ a 25°C y diferentes condiciones de humedad relativa (RH). Estos resultados y los porcentajes de histéresis se obtuvieron a partir de de la isoterma de agua medida a 25°C (Figura 4.4).

RH (%)	Adsorción n_{exp}	Desorción n_{exp}	Histéresis $\%m_{\text{H}_2\text{O}}$
10	0.13	0.38	1.07
20	0.21	0.56	1.46
30	0.31	0.75	1.82
40	0.45	0.98	2.25
50	0.98	1.28	1.25
60	1.70	2.07	1.7
70	2.72	2.93	0.86
80	3.27	3.32	0.21
90	3.53	3.53	0

con la formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas agua dentro de los canales de la red. La adsorción máxima es de 3.5 moléculas de H_2O por celda unidad a 90 % RH, es decir, 1.5 moléculas menos que lo predicho por Paesani F., et al., [68].

Cuando la humedad relativa disminuye de 90 a 40 % se desorben de alrededor de 2.5 moléculas de agua por celda unidad (4.3). La histéresis de la isoterma observada en este intervalo puede ser atribuida a la ruptura de puentes de hidrógeno establecidos entre las moléculas de agua dentro de las cavidades del material. Cuando el proceso de desorción alcanza el equilibrio a 40 % RH aún prevalece una molécula de agua por celda de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$. Este punto sobre la isoterma es el que exhibe mayor histéresis (2.25 %), ver Figura 4.7 y Tabla 4.3. A medida que la humedad relativa disminuye por debajo del 40 %, el proceso de desorción es más lento, esto podría deberse a la interacción entre las moléculas de agua y las moléculas de pirazina de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (Figura 6a). El disolvente se desorbe casi por completo sin necesidad de activar el material (Figura 4.7).

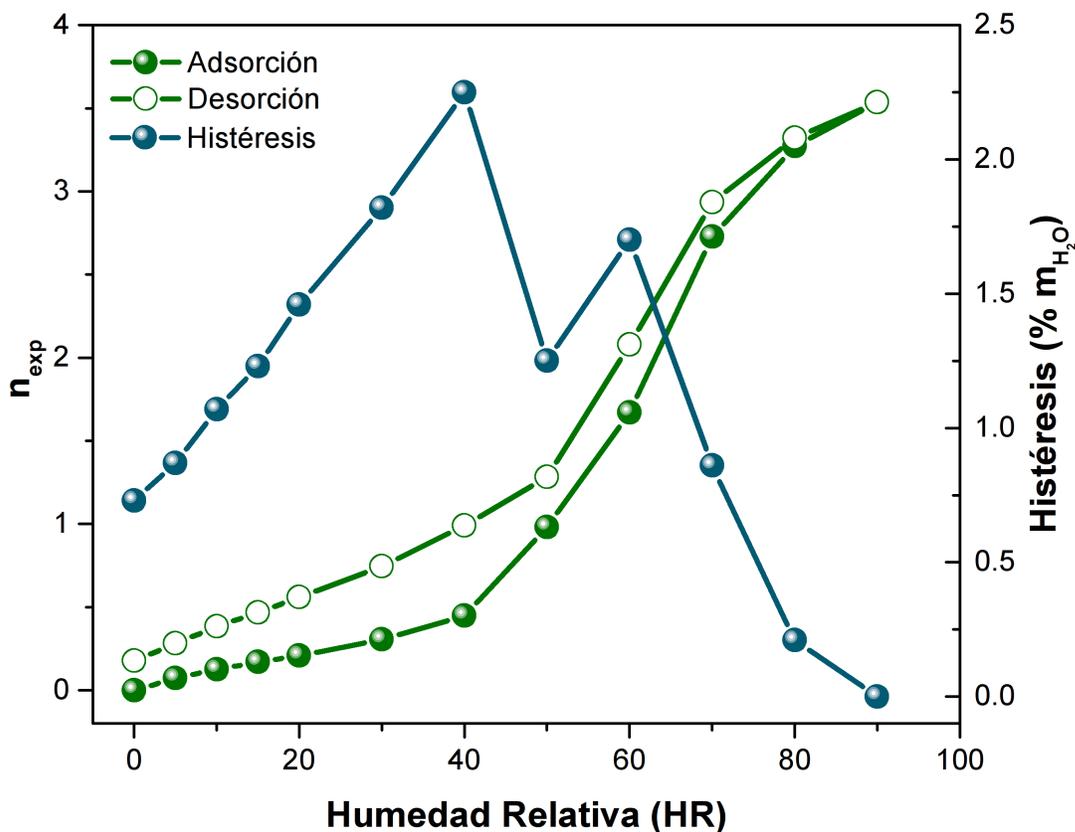


Figura 4.7: Curva verde: Moléculas de agua por celda unidad de $Fe(pz)[Pt(CN)_4]$ adsorbidas experimentalmente a $25\text{ }^{\circ}C$ y diferentes porcentajes de humedad relativa. Curva azul: Histéresis de adsorción expresada como porcentaje en masa de agua adsorbida ($\%m_{H_2O}$).

Ciclos de adsorción

Con el objetivo de evaluar la estabilidad estructural de $Fe(pz)[Pt(CN)_4]$ frente al agua se realizaron ciclos de adsorción de H_2O a $25\text{ }^{\circ}C$ (Figura 4.8). En cada ciclo el material fue expuesto a un flujo de vapor de agua imponiendo un porcentaje de humedad relativa de $90\% RH$ y utilizando un flujo de aire como gas portador. Una vez saturada la muestra se realizó la desorción del disolvente disminuyendo la humedad relativa a $0\% RH$ y manteniendo el flujo de aire.

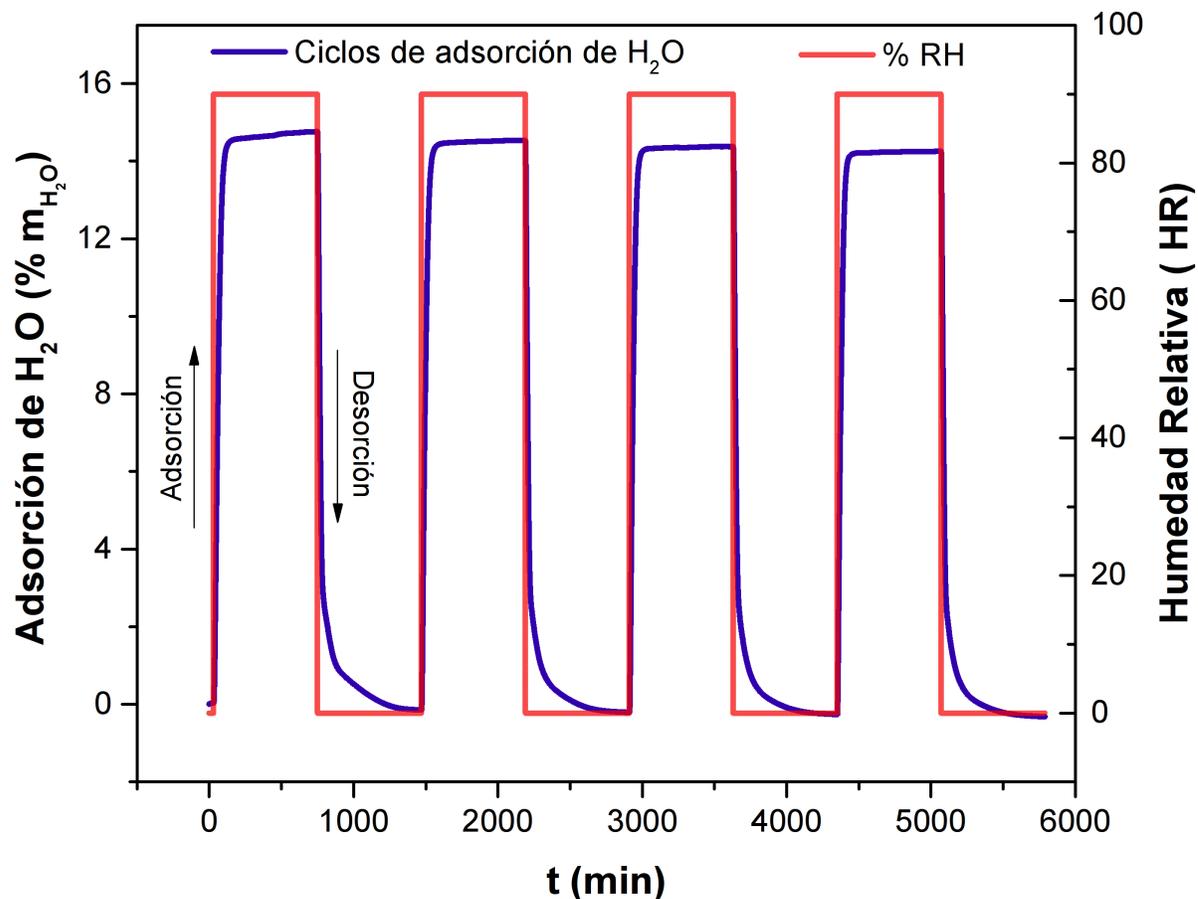


Figura 4.8: Ciclos de adsorción de agua en $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

El porcentaje total de agua adsorbida en el primer ciclo fue de 14.76% lo cual concuerda con el valor máximo logrado en la isoterma de adsorción medida a $25\text{ }^\circ\text{C}$ (14.65% a 90% RH), ver Figura 4.4. Cuando la humedad relativa disminuye de 90 a 0% , el porcentaje de agua capturada disminuye a $\sim 3\%$ en aproximadamente 35 min, la desorción continúa lentamente y el agua se desorbe por completo después siete horas. Los siguientes ciclos de adsorción-desorción exhiben el mismo comportamiento, además el material conserva el 97% de su capacidad de captura disminuyendo de 14.76 a 14.26% después de cuatro ciclos de adsorción.

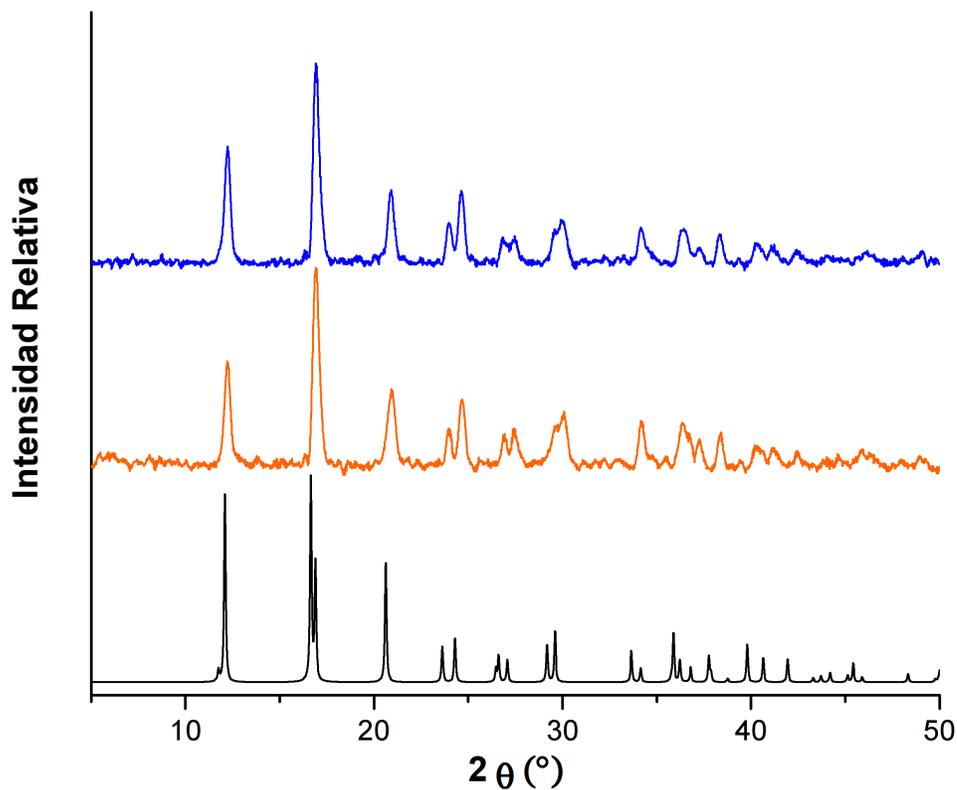


Figura 4.9: Difractogramas de rayos X de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$: curva azul: $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ después de los ciclos de adsorción de H_2O ; curva naranja: $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ recién sintetizado; curva negra: reproducido de [16].

En la Figura 4.9 se muestra el difractograma de rayos X de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ medido después de los ciclos de adsorción de H_2O (curva azul). En este se distinguen los máximos de difracción asociados a los planos (0 0 1), (1 1 0) y (1 1 1) a valores de 2θ de 12, 16 y 20° , tal como se observa en los difractogramas de rayos X de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ recién sintetizado y el reportado por Ohba, M. et al, [16]. Estos resultados sugieren que $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ conserva su estructura cristalina después de haber sido expuesta a cuatro ciclos de adsorción de H_2O .

4.3. Adsorción de CO₂

Se determinó la capacidad de adsorción de CO₂ de Fe(pz)[Pt(CN)₄] a 25 °C. La figura 4.10 muestra la captura de CO₂ en Fe(pz)[Pt(CN)₄] respecto al tiempo. La curva exhibe un aumento de 9.26 % en los primeros cinco minutos y se mantiene constante hasta el final del experimento. Tal porcentaje es similar al reportado para la variante de níquel, Fe(pz)[Ni(CN)₄] (9.3 % a 25 °C y 1 bar) [73], en la Figura 4.11 se compara la capacidad de adsorción de CO₂ de Fe(pz)[Pt(CN)₄] con la de otros MOF.

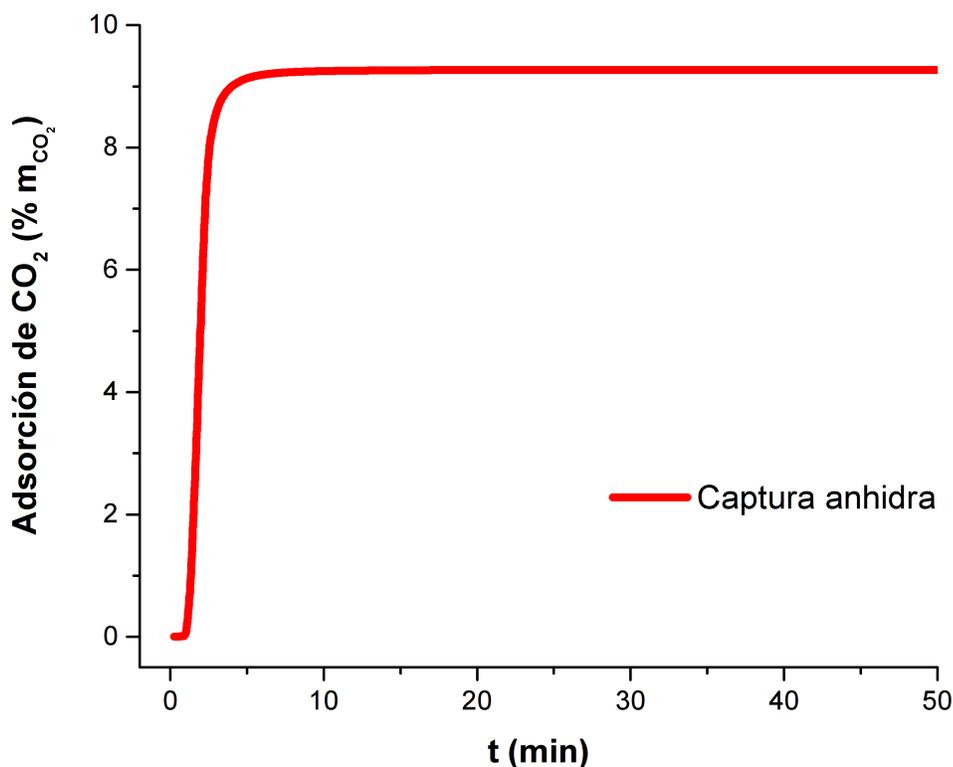


Figura 4.10: Captura de CO₂ en Fe(pz)[Pt(CN)₄] a 25 °C en condiciones anhidras: porcentaje en masa de dióxido de carbono (%m_{CO₂) adsorbido en Fe(pz)[Pt(CN)₄] respecto al tiempo (t).}

Ciclos de adsorción

Para evaluar la reciclabilidad de Fe(pz)[Pt(CN)₄] se realizaron cuatro ciclos de adsorción de CO₂ a 25 °C (Figura 4.12). La cantidad máxima captura de CO₂ es aproximadamente la misma en todos los ciclos (9.28 %) y se desorbe por completo en ~30 min aplicando un flujo constante de aire a 25 °C.

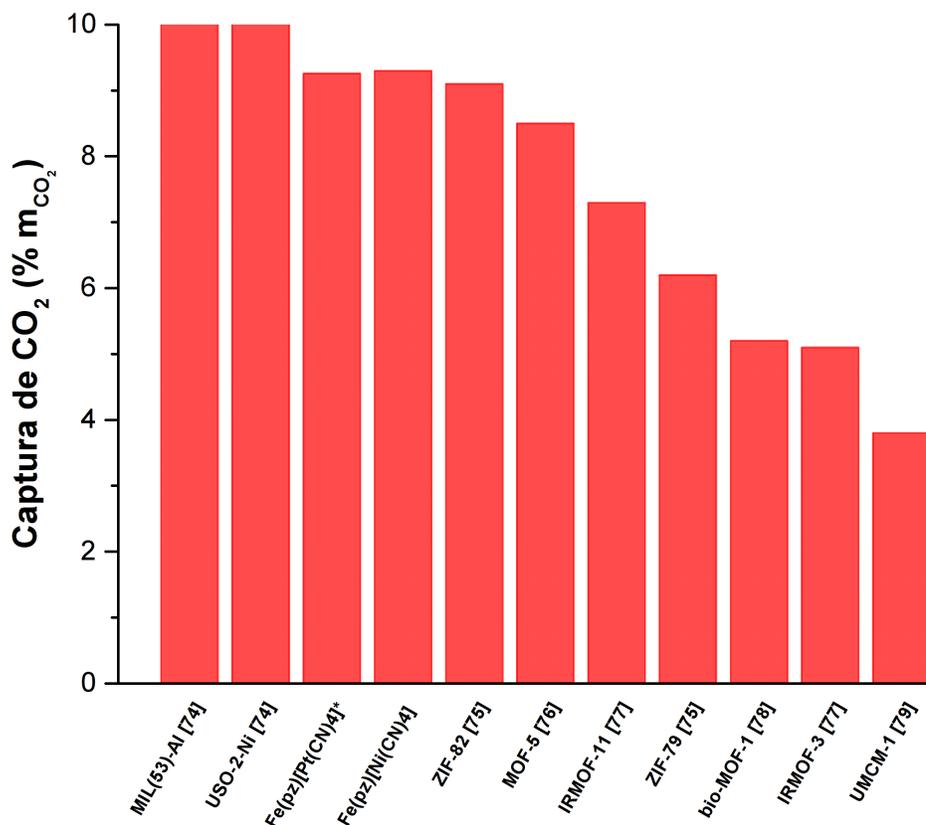


Figura 4.11: Comparación de la capacidad de adsorción de CO₂ (%m_{CO₂}) de Fe(pz)[Pt(CN)₄]* con distintas MOF[73–79]: porcentaje en masa de CO₂ adsorbido a 25 °C.

En la Figura 4.13 se muestra el patrón de rayos X de Fe(pz)[Pt(CN₄)] medido después de los ciclos de adsorción de CO₂. En éste se distinguen los máximos de difracción asociados a los planos (0 0 1), (1 1 0) y (1 1 1) a valores de 2θ de 12, 16 y 20° y coinciden con las posiciones de los máximos de difracción observados los difractogramas de Fe(pz)[Pt(CN₄)] recién sintetizado y el reportado por Ohba, M. et al., [16]. Ésto sugiere que Fe(pz)[Pt(CN₄)] conserva su estructura cristalina después de haber sido expuesta a cuatro ciclos de adsorción de CO₂ a 25 °C.

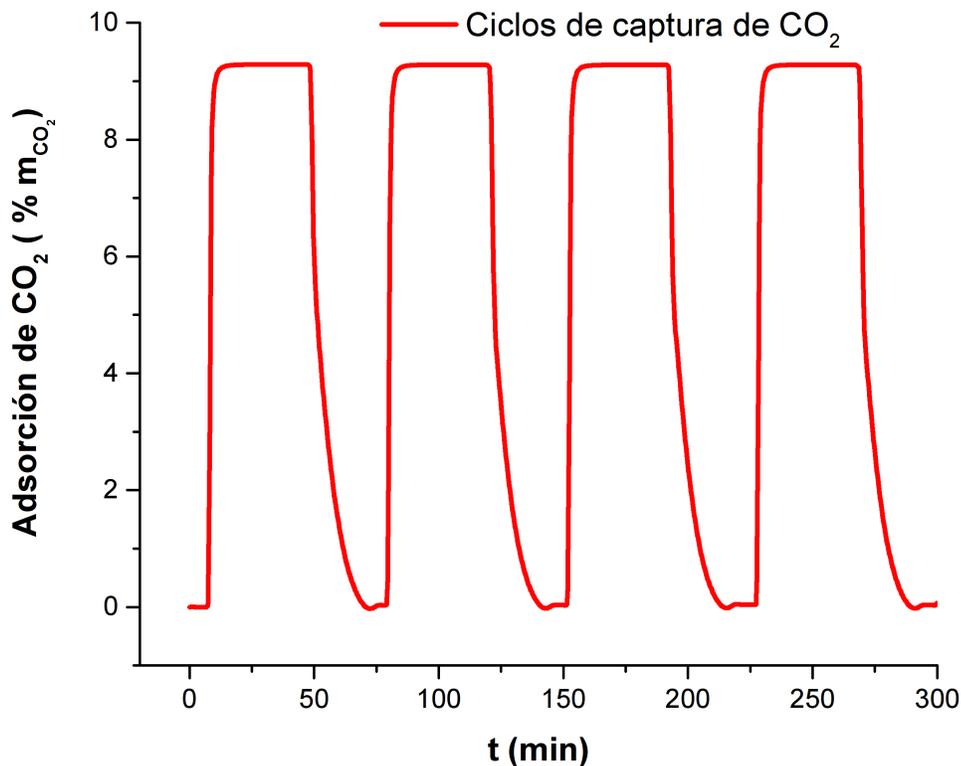


Figura 4.12: Ciclos de adsorción de CO₂ en Fe(pz)[Pt(CN)₄]: porcentaje en masa de CO₂ adsorbido (%m_{H₂O}) a 25 °C en condiciones anhidras.

4.4. Co-adsorción de CO₂ y H₂O

Una vez comprobada la estabilidad de Fe(pz)[Pt(CN)₄] frente a CO₂ y H₂O se procedió a medir la capacidad de adsorción de CO₂ del material en presencia de agua. Para ello se realizaron experimentos de co-adsorción de H₂O y CO₂. Primero se capturó una pequeña cantidad de agua en el material imponiendo un porcentaje de humedad relativa (RH), después se realizó la captura de CO₂ en el material funcionalizado H₂O–Fe(pz)[Pt(CN)₄]. En la Figura 4.14 se comparan las curvas de adsorción de CO₂ en Fe(pz)[Pt(CN)₄] en condiciones anhidras y tras adsorber 2.0 y 5.2 % en masa de agua (50 y 70 % RH, respectivamente). En ésta se observa que la capacidad de adsorción de CO₂ del material disminuye a medida que aumenta la concentración de agua adsorbida.

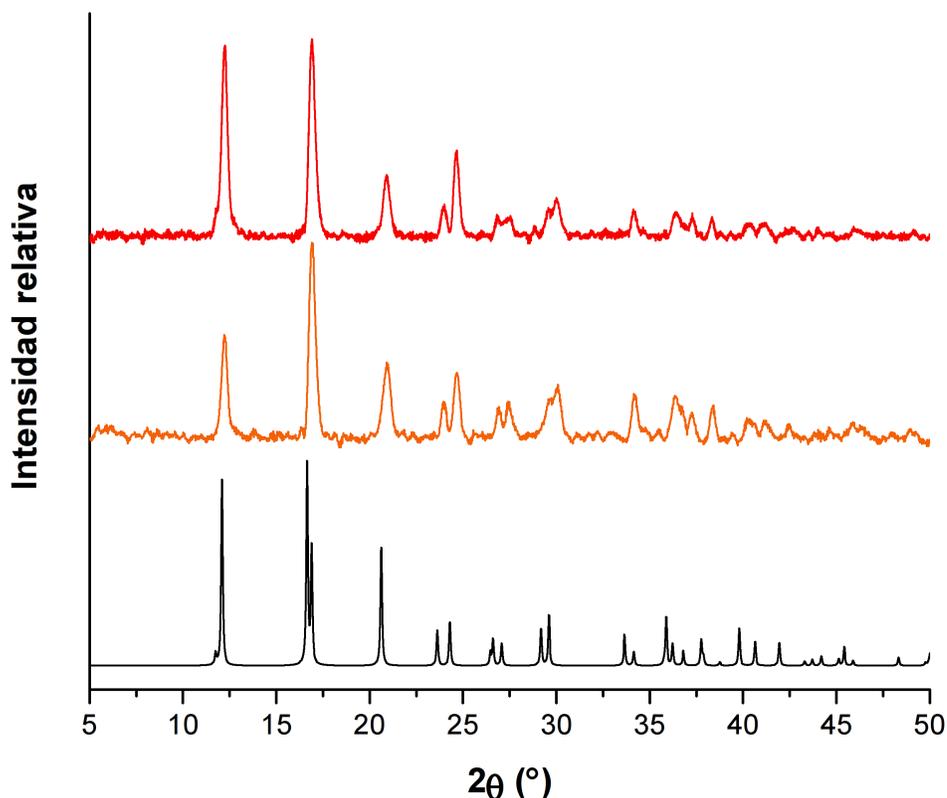


Figura 4.13: Patrón de difracción de rayos X de polvos de Fe(pz)[Pt(CN)₄]. Curva roja: medido después de los ciclos de adsorción de CO₂ Curva naranja: Fe(pz)[Pt(CN)₄] recién sintetizado; Curva negra: Reproducido de [16].

En condiciones anhidras Fe(pz)[Pt(CN)₄] captura rápidamente 9.26 % de agua y este valor se mantiene constante hasta finalizar el experimento. En cambio, las curvas de captura de CO₂ en presencia de agua exhiben un máximo tras el cual el porcentaje de captura disminuye y tiende a un valor constante, este comportamiento se vuelve más evidente conforme la cantidad de agua es mayor. Por ejemplo, cuando se confina un 2.0 % de agua la curva de captura de CO₂ aumenta hasta 5.7 %, luego disminuye ligeramente y tiende a un valor de 5.4 % en masa de CO₂, que representa el 57 % de la capacidad de captura de CO₂ del material en condiciones anhidras. Cuando el porcentaje de agua adsorbida aumenta a 5.2 % se adsorbe un máximo de 3.6 % en masa de CO₂, que desciende considerablemente hasta ~2.2 % , es decir, que el material conserva tan sólo el 24 % de su capacidad de captura de CO₂ original.

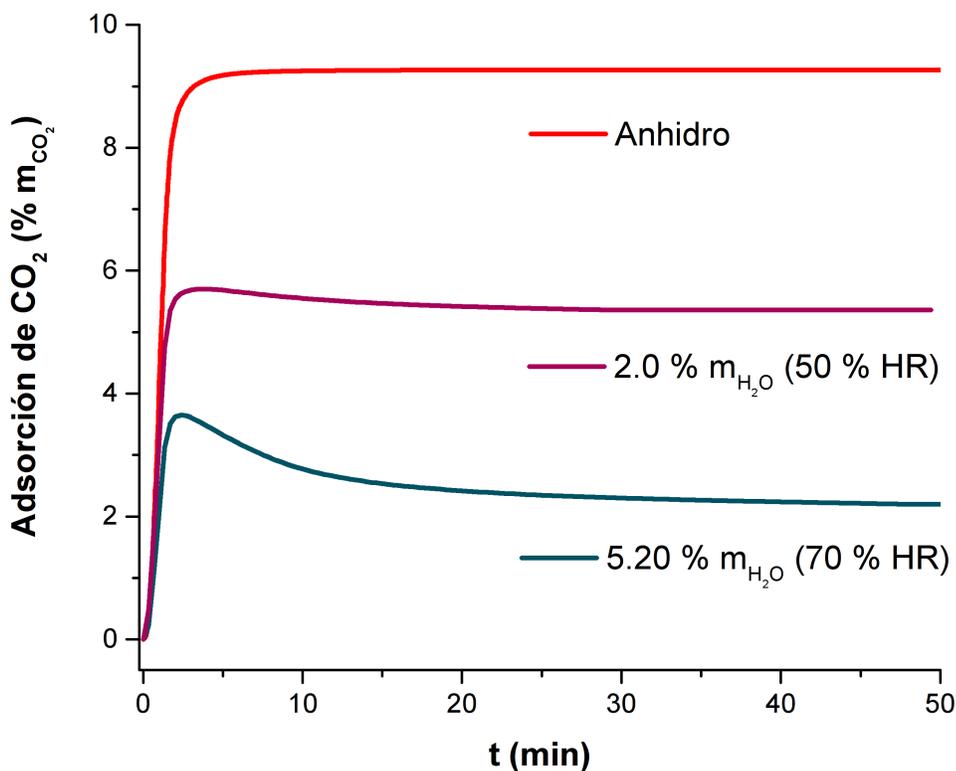


Figura 4.14: Adsorción de CO₂ en Fe(pz)[Pt(CN)₄] en presencia de diferentes concentraciones de H₂O (%m_{H2O}).

Las interacciones adsorbato-adsorbato y adsorbato-adsorbente son nuevamente la clave para entender el comportamiento de las gráficas de la Figura 4.14. Con base en cálculos DFT, Ohba, M., et al., [16] demostraron que las moléculas de CO₂ pueden interactuar con la red de Fe(pz)[Pt(CN)₄] de dos posibles formas (ver Figura 4.15). En la configuración A las moléculas de CO₂ se acomodan de forma paralela a los anillos de pirazina, con uno de sus átomos de oxígeno (O1) interactuando con ambos ligandos a través de fuerzas de van der Waals, la energía de esta interacción se estimó en 12.1 kcal/mol [16].

En la configuración B, las moléculas de CO₂ se orientan de forma perpendicular a los anillos de pirazina, con uno de sus átomos de oxígeno (O2) ubicado entre dos átomos de platino de capas Fe[Pt(CN)₄] adyacentes y ligeramente desplazado hacia el centro de la celda unidad, esta interacción es de naturaleza electrostática y su energía se estimó en 8.9 kcal/mol [16]; sorprendentemente el otro átomo de oxígeno (O1) se acomoda entre los anillos de pirazina, tal como en la configuración A.

Tabla 4.4: Captura de CO₂ en Fe(pz)[Pt(CN)₄] a diferentes concentraciones de agua.

$\%m_{H_2O}$	n_{H_2O}	n_{CO_2} (max)	n_{CO_2} (fin)
		0.91	0.91
2.0	0.49	0.56	0.52
5.2	1.24	0.36	0.21

La entalpía isósterica de adsorción de agua en Fe(pz)[Pt(CN)₄] calculada en este trabajo (55.1 kJ/mol) es mayor que la energía de interacción del CO₂ con los anillos de pirazina obtenida teóricamente (12.1 kJ/mol), [16] por lo que se puede suponer inicialmente que la pérdida de masa observada es únicamente debida al desplazamiento de las moléculas de CO₂ fuera de las cavidades del material. Sin embargo, el porcentaje en masa de CO₂ adsorbido tiende a estabilizarse en un valor mayor a cero (2.2%), ver Figura 4.14, indicando que CO₂ y H₂O podrían coexistir dentro de los poros del material.

Esto da pie a varias hipótesis, por un lado, las moléculas en el flujo de H₂O podrían tener la energía cinética suficiente para desplazar algunas moléculas de agua fuera de las cavidades de Fe(pz)[Pt(CN)₄], de modo que el sistema tiende a un estado con ambos adsorbatos distribuidos aleatoriamente interactuando con las pirazinas de las cavidades.

Por otro lado, al ser un sistema dinámico, los adsorbatos dentro de los poros podrían reordenarse, estableciéndose interacciones de distinta naturaleza, por ejemplo puentes de hidrógeno entre el agua y el CO₂ o de este último con los centros de platino de la red, y la pérdida de masa en este caso sería también una combinación de ambos adsorbatos.

Los factores estéricos juegan un papel importante y el máximo de la curva podría explicarse en términos del llenado de los poros. Pre-adsorbiendo pequeñas cantidades de agua aún queda espacio en los canales para albergar algunas moléculas de CO₂, la saturación de los poros podría favorecerse por las diferentes interacciones que pueden establecerse entre los adsorbatos, tales como puentes de hidrógeno o entre los momentos dipolar del agua y cuadrupolar del CO₂. No obstante, Fe(pz)[Pt(CN)₄] es un sistema microporoso, con canales cuadrados de dimensiones 3.92 Å × 4.22 Å y las moléculas de los adsorbatos tienen diámetros cinéticos del mismo orden de magnitud ($\sigma_{CO_2}=3.3$ Å, $\sigma_{H_2O}=2.7$ Å), por lo que podría ocurrir que cierta cantidad de ambos adsorbatos sea desplazada de los poros debido al impedimento estérico generado por la saturación de los poros.

Conclusiones

Se estudiaron las propiedades de adsorción de agua y dióxido de carbono del enrejado metal orgánico tipo Hofmann $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ y se determinó el efecto de la concentración de agua en la capacidad de adsorción de CO_2 del material, a partir de la discusión de los resultados realizada previamente se puede concluir que:

- La estructura de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ presenta una buena reciclabilidad y estabilidad estructural para la captura de agua pues conserva el 99 % de su capacidad de adsorción de H_2O (14.7 % m a 90 % RH) y mantiene su estructura cristalina después de cuatro ciclos de captura de agua.
- El material presenta una mayor capacidad de captura de agua con respecto a ciclohexano (2.85 % m a 85 % P/P_o), y la entalpía isostérica de adsorción de H_2O (-55.1 kJ/mol) es más grande en comparación con la de C_6H_6 (-33 kJ/mol), lo cual indica una mayor afinidad de la red de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ hacia las moléculas de H_2O que hacia ciclohexano que es un disolvente no polar.
- El material conserva el 99 % de su capacidad de adsorción de CO_2 (9.3 % m) y preserva su cristalinidad tras ser sometido a cuatro ciclos de adsorción de dióxido de carbono en condiciones anhidras. Por el contrario, la capacidad de adsorción de CO_2 del material disminuyó con el aumento de la concentración de agua en los poros de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$, ésta fue de 5.4 % m y 2.2 % m al pre-adsorber 2.0 % m y 5.2 % m de agua, respectivamente, en el material.

Apéndice A

Isotermas de Adsorción

Una isoterma de adsorción es una representación gráfica de la cantidad de fluido adsorbida, n^a , por unidad de masa de un sólido, m^s , en función de la presión de equilibrio p (o presión relativa, p/p°) a una temperatura, T , constante. Para un gas adsorbido sobre un sólido particular dado a una temperatura constante

$$n^a/m^s = f(p)T \quad (\text{A.1})$$

y si el gas se encuentra por debajo de su temperatura crítica entonces

$$n^a/m^s = f(p/p^\circ)T \quad (\text{A.2})$$

donde p° es la presión de saturación del adsorbivo a T .

En una isoterma se suelen representar tanto el fenómeno de adsorción como su contraparte, la desorción. Estos términos indican la dirección desde la que los estados de equilibrio se han alcanzado. La histéresis de adsorción surge cuando la cantidad de fluido adsorbida no es la misma que la cantidad desorbida en cada etapa de la isoterma, de modo que las curvas de adsorción y desorción no se superponen en todo el intervalo de presión de equilibrio o presión relativa. La forma de una isoterma puede proporcionar información acerca de la estructura de los poros de un material, en general, las isotermas de vapor se pueden clasificar en nueve grupos pero es posible encontrar combinaciones de estas, esta clasificación abarca las clasificaciones de la IUPAC y la de Brunauer, ver Figura A.1.

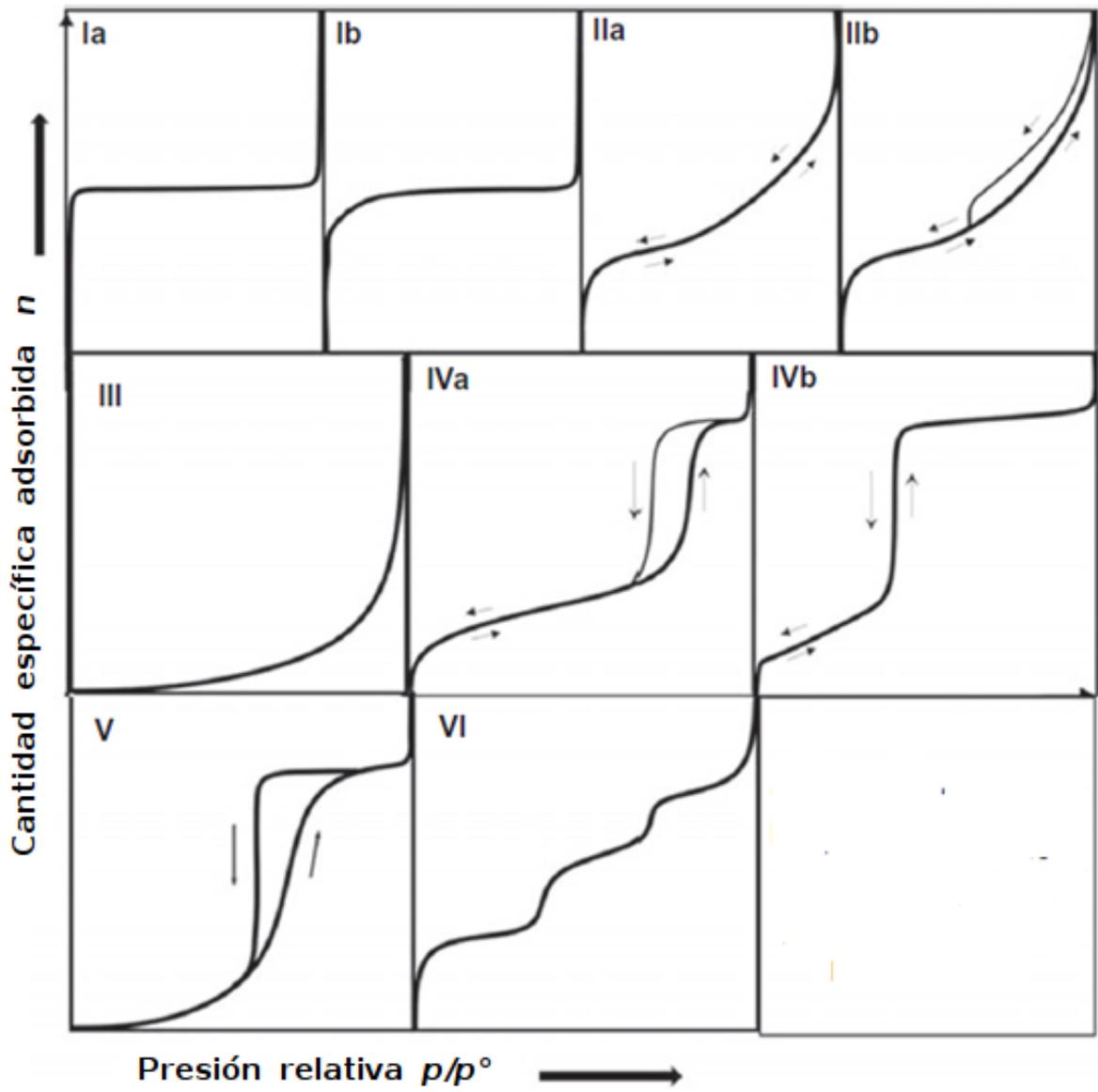


Figura A.1: Clasificación de isothermas [45].

Apéndice B

Información cristalográfica

Tabla B.1: Parámetros cristalográficos de los estados de alto y bajo espín de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ [16].

Compuesto	Alto espín	Bajo espín
Fórmula	$C_8H_4N_6FePt$	$C_8H_4N_6FePt$
Sistema Cristalino	Tetragonal	Tetragonal
Grupo espacial	$P4/mmm$	$P4/mmm$
$T(K)$	293	293
$a(\text{Å})$	7.528	7.33
$b(\text{Å})$	7.528	7.33
$c(\text{Å})$	7.322	6.94
$\beta(\circ)$	90	90
$V(\text{Å}^3)$	414.9	373
$D_c(g/cm)$	1.741	1.938

Apéndice C

Entalpía Isostérica de Adsorción

Método isostérico

El adsorción es el enriquecimiento de uno o más componentes (moléculas, átomos o iones) en la interface entre un sólido y un fluido [45]. La entalpía de adsorción o calor de adsorción (ΔH) es una medida del calor que se libera o absorbe durante el proceso de adsorción y puede representarse matemáticamente por medio de la ecuación de Van't Hoff, [80] que está dada por

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\theta = -\frac{\Delta H}{RT^2} \quad (\text{C.1})$$

que se puede expresar como una ecuación tipo Clausius-Clapeyron de la siguiente manera

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)}\right)_\theta = \frac{\Delta H}{R} \quad (\text{C.2})$$

donde p es la razón entre la presión del adsorbato, P y la presión estándar, P° (10^5 o $101\,325$ Pa), T es la temperatura, R la constante de los gases ideales y θ es una fracción de recubrimiento que corresponde a la razón entre la cantidad de vapor adsorbida y la cantidad máxima que debe adsorberse de este para cubrir completamente la superficie del adsorbente.

Si se integra la ecuación C.2 para un valor dado de recubrimiento, θ , se obtiene

$$\frac{\Delta H}{RT} = \ln p + C \quad (\text{C.3})$$

donde C es una constante de integración. El método isostérico consiste en calcular la entalpía de adsorción a partir de un conjunto de isothermas de adsorción medidas a diferentes temperaturas. Según la ecuación C.3, al graficar $\ln p$ en función de $1/T$ para cierto valor de θ , se obtiene una línea recta con pendiente $\Delta H/R$. La entalpía de adsorción medida indirectamente a partir de este método se conoce como entalpía isostérica de adsorción (ΔH_{ads}).

En la práctica, el método isostérico suele aplicarse al menos a dos isothermas medidas a diferentes temperaturas, que difieran en 10 K entre sí. Si se integra la ecuación C.2 entre los límites de presiones y temperaturas de equilibrio, P_1 , P_2 , T_1 y T_2 , se obtiene

$$\ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) = \frac{\Delta H_{ads}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{C.4})$$

reordenando

$$\Delta H_{ads} = R(\ln P_1 - \ln P_2) \left(\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \right) \quad (\text{C.5})$$

Por otro lado, si se aplica el método isostérico para valores bajos de recubrimiento, es recomendable utilizar la siguiente expresión tipo virial para la cantidad (N) de vapor adsorbido a una presión de equilibrio (P) dada [81]

$$\ln \left(\frac{N}{P} \right) = \sum_{i=0}^j A_i N^i \quad (\text{C.6})$$

Cada término A_i es una constante, en particular A_0 y A_1 están relacionadas con las interacciones adsorbato-adsorbente y adsorbato-adsorbato, respectivamente. Los términos con $i \geq 1$ pueden despreciarse dando lugar a la ecuación de una recta

$$\ln \left(\frac{N}{P} \right) = A_0 + A_1 N \quad (\text{C.7})$$

la grafica de $\ln(N/P)$ en función de N a una T dada, permite obtener el valor las constantes A_0 y A_1 a partir de la ordenada al origen y la pendiente de la recta, respectivamente. Sustituyendo los valores de presión de equilibrio P_1 y P_2 , a T_1 y T_2 , respectivamente, en la ecuación C.7, se obtiene

$$\ln P_1 = \ln N - A_{0,T_1} - A_{1,T_1} N \quad (\text{C.8})$$

$$\ln P_2 = \ln N - A_{0,T_2} - A_{1,T_2} N \quad (\text{C.9})$$

si se supone que la cantidad de adsorbtivo (N) se mantiene constante con la temperatura y se sustituyen las ecuaciones C.8 y C.9 en C.5, entonces se tiene que

$$\Delta H_{ads} = R(A_{0,T_2} - A_{0,T_1} + (A_{1,T_2} - A_{1,T_1})N) \left(\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \right) \quad (\text{C.10})$$

a partir de esta última expresión se puede calcular la entalpía isotérmica de adsorción a recubrimiento cero ($N = 0$), la cual es una medida de la energía de interacción entre el adsorbato y el adsorbente.

Entalpía isostérica de adsorción de agua

La entalpía de adsorción de H₂O en Fe(pz)[Pt(CN)₄] se obtuvo por medio del método isostérico. En la Figura C.1 se muestran las isotermas de adsorción de agua medidas a 25 y 35 °C. En estas se grafica el porcentaje en masa de H₂O adsorbido en Fe(pz)[Pt(CN)₄] (%m_{H₂O}) en función de la humedad relativa (RH). Para aplicar el método isostérico se utilizaron únicamente los puntos entre 0 y 10 RH de la curva de adsorción de cada isoterma, ver Figura C.1 y Tabla C.2. Con estos datos se construyeron las gráficas de ln(N/P) en función de N, a 25 y 35 °C (Figura C.2). Los valores de N y P se calcularon a partir de las siguientes expresiones

$$N = \frac{\%m_{H_2O}}{100} \cdot \frac{1}{MM_{H_2O}} \quad (C.11)$$

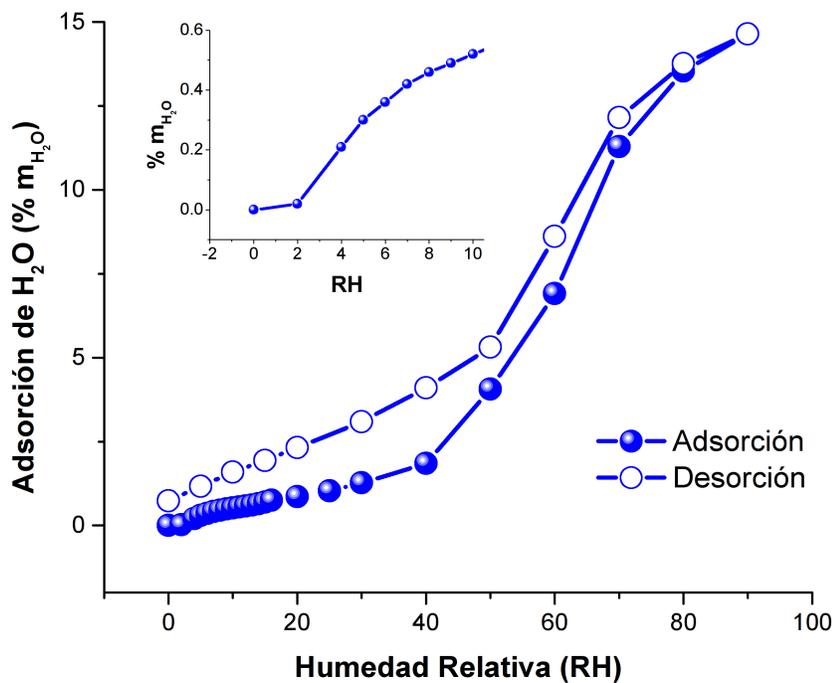
$$P = \frac{RH}{100} \cdot P_o \quad (C.12)$$

$$P_o = \exp \left(C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \ln(T) + C_4 T^{C_5} \right) \quad (C.13)$$

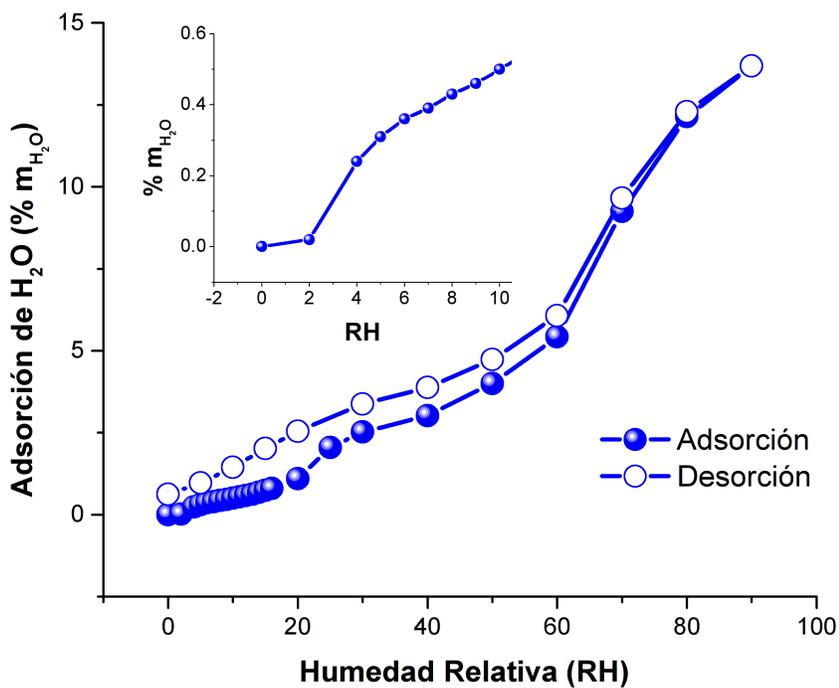
donde MM_{H₂O} es la masa molar del agua, P_o es la presión de saturación de H₂O, C₁, C₂, C₃, C₄ y C₅ son constantes (Tabla C.1) y T es la temperatura expresada en grados Kelvin. La Tabla C.2 contiene los valores de N y P obtenidos para cada isoterma. A partir de la regresión lineal de las curvas de ln(N/P) en función de N y la ecuación C.7 se obtuvieron los valores de las constantes A₀ y A₁ a 25 y 35 °C (Tabla C.3). Con estos datos y la ecuación C.10 se calculó la entalpía isostérica de adsorción para diferentes valores de recubrimiento (N), ver Tabla C.4 y Figura C.3. Por tanto se concluye que la entalpía isostérica de adsorción de agua en Fe(pz)[Pt(CN)₄] a recubrimiento cero (N = 0) es de -55 kJ/mol.

Tabla C.1: Constantes de disolventes [70].

Disolvente	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
Agua	73.649	-7258.2	-7.3037	4.1653 × 10 ⁻⁶	2
Ciclohexano	51.087	-5526.4	-4.2278	9.76 × 10 ⁻¹⁸	2



(a)



(b)

Figura C.1: Isothermas de adsorción de H₂O en Fe(pz)[Pt(CN)₄]: (a) 25 °C, (b) 35 °C. Recuadro: intervalo de aplicación del método de isostérico.

Tabla C.2: Tratamiento de datos: isotermas de adsorción de H₂O.

T(°C)	RH (%)	%m _{H₂O}	N (mol/g)	P (Pa)	ln(N/P)
25	0	0	0	0	
	2	0.0154	8.535×10^{-6}	63.40	-15.82
	4	0.2080	1.154×10^{-4}	126.81	-13.91
	5	0.3040	1.690×10^{-4}	158.52	-13.75
	6	0.3630	2.014×10^{-4}	190.22	-13.76
	7	0.4170	2.314×10^{-4}	221.93	-13.77
	8	0.4616	2.562×10^{-4}	253.63	-13.81
	9	0.4937	2.74×10^{-4}	285.33	-13.86
	10	0.5200	2.90×10^{-4}	314.04	-13.91
	35	0	0	0	0
2		0.0176	9.762×10^{-6}	112.61	-16.26
4		0.2443	1.360×10^{-4}	225.21	-14.32
5		0.3122	1.733×10^{-4}	281.52	-14.30
6		0.3560	1.976×10^{-4}	337.82	-14.35
7		0.3925	2.178×10^{-4}	394.12	-14.41
8		0.4302	2.390×10^{-4}	450.42	-14.45
9		0.4630	2.570×10^{-4}	506.73	-14.49
10		0.4992	2.771×10^{-4}	563.03	-14.52

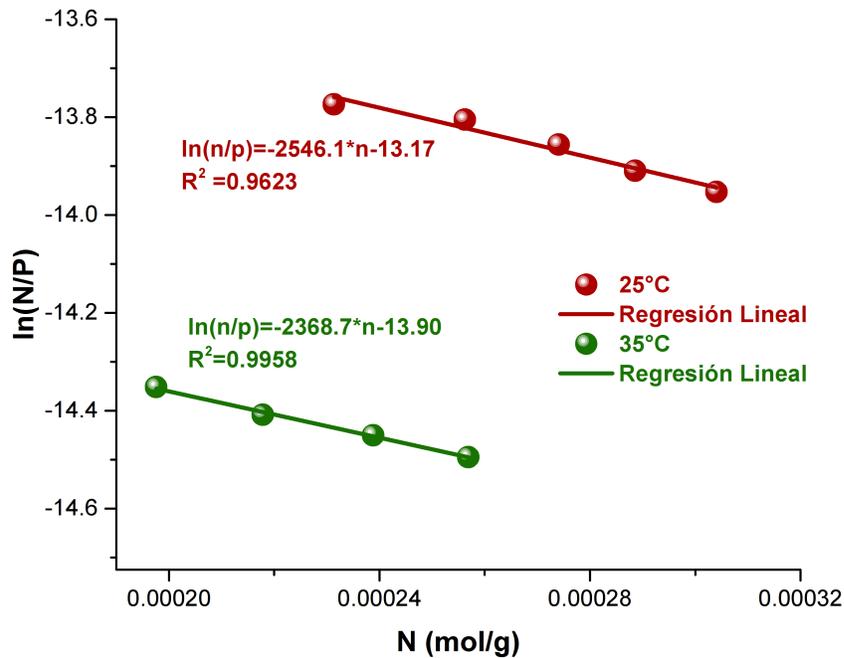


Figura C.2: Curvas tipo virial (ecuación C.7) y regresión lineal a 25 y 35 °C.

Tabla C.3: Constantes de regresión lineal.

T (°C)	A ₀	A ₁ (g/mol)
25	-13.17	-2546.1
35	-13.90	-2368.7

Tabla C.4: Entalpía isostérica de adsorción de H₂O.

N (mol/g)	ΔH_{ads} (kJ/mol)
0	-55.10
8.535×10^{-6}	-54.98
1.154×10^{-4}	-53.38
1.690×10^{-4}	-52.59
2.014×10^{-4}	-52.10
2.314×10^{-4}	-51.66
2.562×10^{-4}	-51.29
2.74×10^{-4}	-51.02
2.90×10^{-4}	-50.80

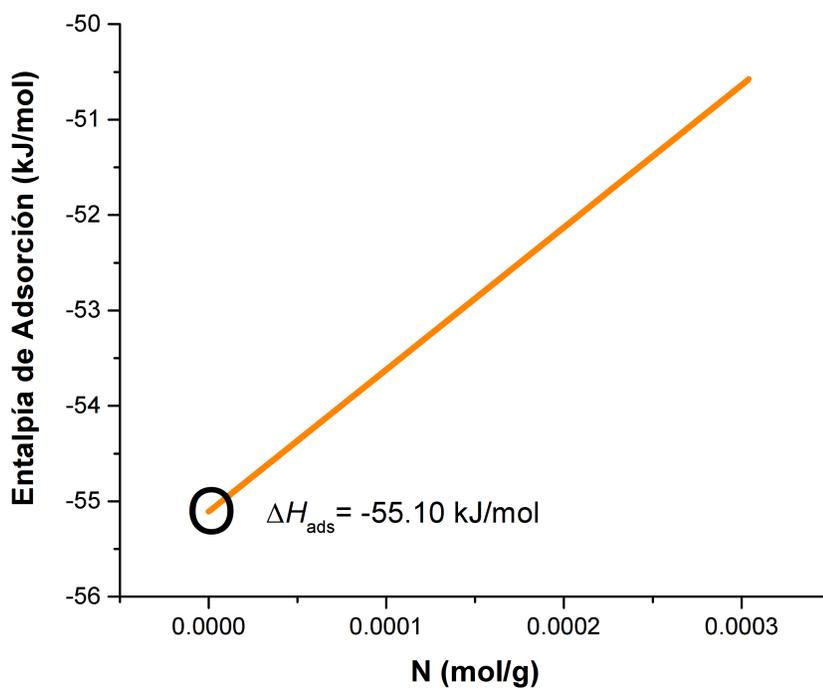


Figura C.3: Entalpía isostérica de adsorción de H₂O en Fe(pz)[Pt(CN)₄] en función de la cantidad de vapor adsorbido (N).

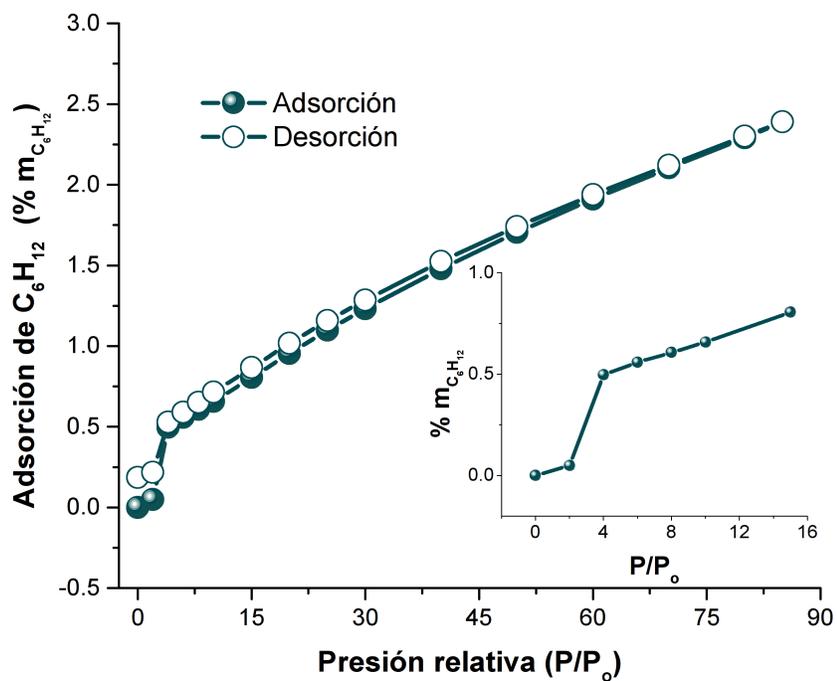
Entalpía isostérica de adsorción de ciclohexano

La entalpía isostérica de adsorción de ciclohexano (C_6H_6) en $Fe(pz)[Pt(CN)_4]$ se calculó siguiendo el procedimiento usado para calcular la entalpía de adsorción de agua. Se aplicó el método isostérico con las isotermas de ciclohexano medidas a 25 y 35 °C. Se utilizaron los puntos entre 0 y 15 P/P_o de la curva de adsorción de cada isoterma (Figura C.4 y Tabla C.5). Los valores de N y P se calcularon a partir de las ecuaciones C.11, C.12 y C.13^a y la Tabla C.1. Las gráficas de $\ln(N/P)$ en función de N a 25 y 35 °C se muestran en la Figura C.5 y los valores de A_0 y A_1 obtenidos a partir de la regresión lineal de estas curvas se muestran en la Tabla C.6. La entalpía isostérica de adsorción de ciclohexano en $Fe(pz)[Pt(CN)_4]$ a recubrimiento cero ($N = 0$) es de -33.14 kJ/mol (Tabla C.7 y Figura C.6).

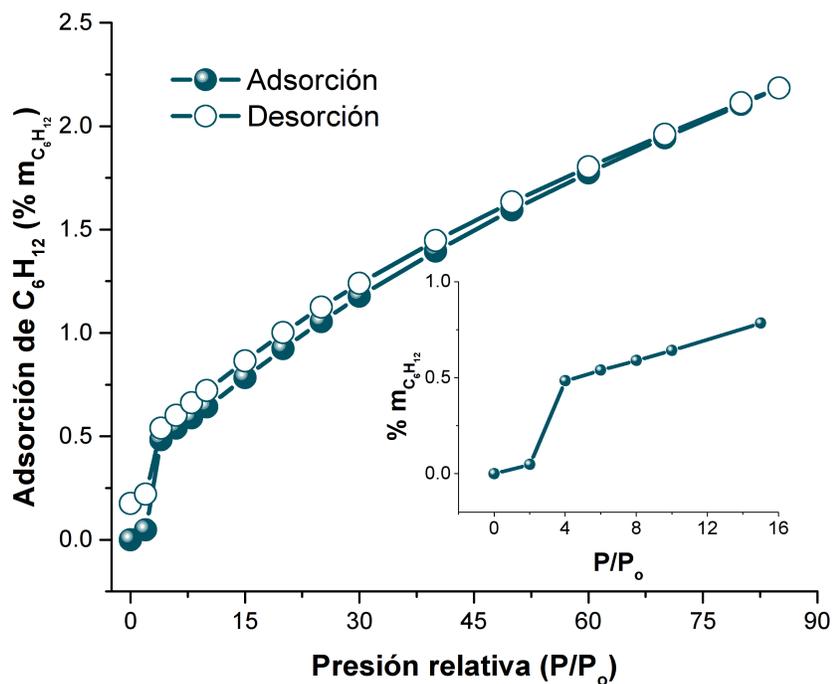
Tabla C.5: Tratamiento de datos: isotermas de adsorción de C_6H_6 .

T(°C)	P/P _o (%)	%m _{C₆H₆}	N (mol/g)	P (Pa)	ln(N/P)
25	0	0	0	0	
	2	0.05	5.940×10^{-6}	259.11	-17.59
	4	0.497	5.905×10^{-5}	518.22	-15.98
	6	0.559	6.642×10^{-5}	777.32	-16.27
	8	0.607	7.212×10^{-5}	1036.43	-16.48
	10	0.658	7.818×10^{-5}	1295.54	-16.62
	15	0.805	9.565×10^{-5}	1943.31	-16.82
35	0	0	0	0	
	2	0.048	5.703×10^{-6}	398.07	-18.06
	4	0.484	5.751×10^{-5}	796.14	-16.44
	6	0.539	6.404×10^{-5}	1194.21	-16.74
	8	0.589	6.998×10^{-5}	1592.29	-16.94
	10	0.642	7.628×10^{-5}	1990.36	-17.07
	15	0.784	9.135×10^{-5}	2985.54	-17.28

^aEn esta ecuación se sustituyeron los valores de presión relativa (P/P_o) en vez de humedad relativa (RH)



(a)



(b)

Figura C.4: Isothermas de adsorción de C_6H_6 en $Fe(pz)[Pt(CN)_4]$: (a) 25 °C , (b) 35 °C . Recuadro: intervalo de aplicación del método de isostérico.

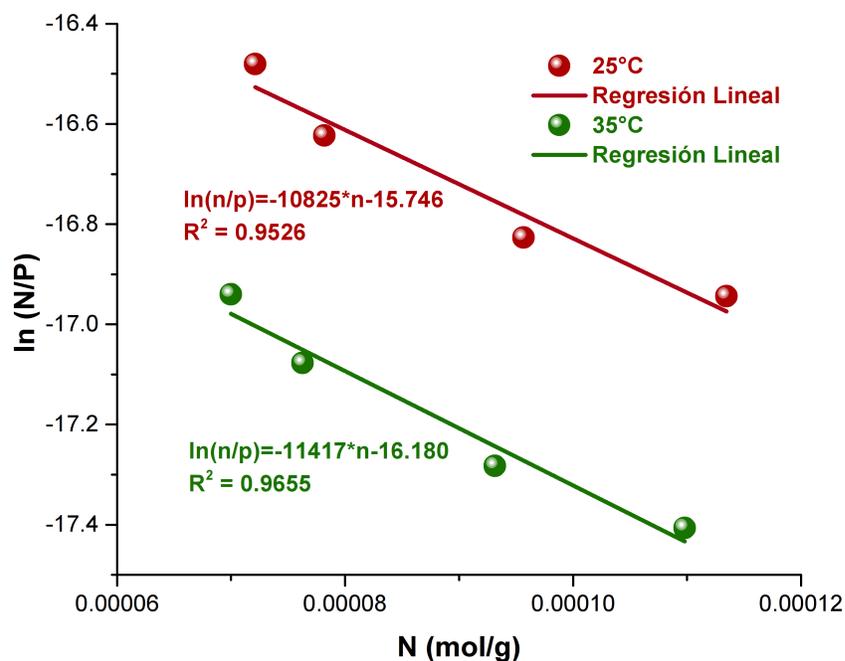


Figura C.5: Curvas tipo virial (ecuación C.7) y regresión lineal a 25 y 35 °C.

Tabla C.6: Constantes de regresión lineal.

T (°C)	A_0	A_1 (g/mol)
25	-15.746	-10 825.46
35	-16.180	-11 416.79

Tabla C.7: Entalpía isostérica de adsorción de C_6H_6 .

N (mol/g)	ΔH_{ads} (kJ/mol)
0	-33.14
5.940×10^{-6}	-32.07
5.905×10^{-5}	-22.47
6.642×10^{-5}	-21.14
7.212×10^{-5}	-20.11
7.818×10^{-5}	-19.01
9.565×10^{-5}	-15.85

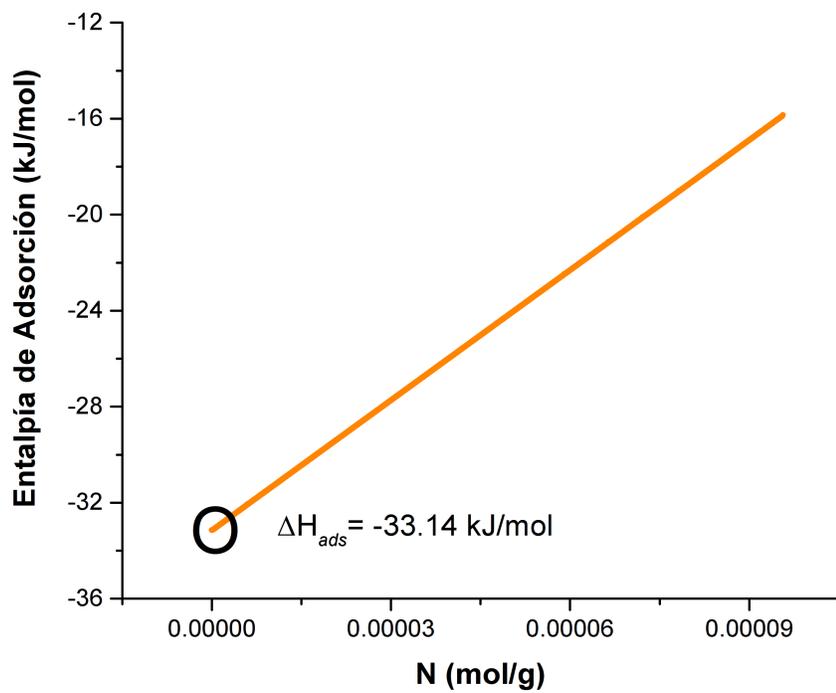


Figura C.6: Entalpía isostérica de adsorción de C_6H_6 en $Fe(pz)[Pt(CN)_4]$ en función de la cantidad de vapor adsorbido (N).

Bibliografía

- [1] E. Kassel. *The Chemistry of Metal-Organic Frameworks*, volume 1. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1 edition, 2016.
- [2] P.Z. Moghadam, A. Li, S. B. Wigginn, A. Tao, A.G. P. Maloney, P.A. Wood, S. C. Ward, and D. Fairen-Jimenez. Development of a Cambridge Structural Database Subset: A Collection of Metal–Organic Frameworks for Past, Present, and Future. *Chemistry of Materials*, 29(7):2618–2625, 2017.
- [3] S. L. James. Metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 32:276–288, 2003.
- [4] Q. Meng, X. Xin, L. Zhang, F. Dai, R. Wang, and D. Sun. A multifunctional Eu MOF as a fluorescent pH sensor and exhibiting highly solvent-dependent adsorption and degradation of rhodamine B. *Journal of Materials Chemistry A*, 3:24016–24021, 2015.
- [5] P. Ramaswamy, N. E. Wong, and G. K. H. Shimizu. MOFs as proton conductors—challenges and opportunities. *Chemical Society Reviews*, 43:5913–5932, 2014.
- [6] M.-H. Zeng, Z. Yin, Y.-X. Tan, W.-X. Zhang, Y.-P. He, and M. Kurmoo. Nanoporous Cobalt(II) MOF Exhibiting Four Magnetic Ground States and Changes in Gas Sorption upon Post-Synthetic Modification. *Journal of the American Chemical Society*, 136(12):4680–4688, 2014.
- [7] L. Zhu, X.-Q. Liu, H.-L. Jiang, and L.-B. Sun. Metal-Organic Frameworks for Heterogeneous Basic Catalysis. *Chemical Reviews*, 117(12):8129–8176, 2017.
- [8] M. Sánchez-Serratos, J. R. Álvarez, E. González-Zamora, and I. A. Ibarra. Porous Coordination Polymers (PCPs): New Platforms for Gas Storage. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 60:43–57, 2016.
- [9] K. Ryo, K. Susumu, K. Yoshiki, K. Tatsuo, K. Koichi, M. Yoshimi, M. Akira, K. Michihiro, H. Chang, T. C. Ozawa, S. Megumi, S. Makoto, and T. Masaki. Formation of a one-dimensional array of oxygen in a microporous metal-organic solid. *Science*, 298:2358–2361, 2002.
- [10] Y. Yan, I. Telepeni, S. Yang, X. Lin, W. Kockelmann, A. Dailly, A. J. Blake, W. Lewis, G. S. Walker, D. R. Allan, S. A. Barnett, N. R. Champness, and M. Schroder. Metal-Organic Polyhedral Frameworks: High H₂ Adsorption Capacities and Neutron Powder

-
- Diffraction studies. *Journal of the American Chemical Society*, 132(12):4092–4094, 2010.
- [11] Y. Ye, R.-B. Lin, H. Cui, A. Alsalmé, W. Zhou, T. Yildirim, Z. Zhang, S. Xiang, and B. Chen. A microporous metal-organic framework with naphthalene diimide groups for high methane storage. *Dalton Trans.*, 1:557, 2020.
- [12] E. González-Zamora and I. A. Ibarra. CO₂ Capture under Humid Conditions in Metal-Organic Frameworks. *Material Chemistry Frontiers.*, 1:1471–1484, 2017.
- [13] NOAA National Centers for Environmental Information. State of the Climate: Global Climate Report for July 2019. url: <https://www.ncdc.noaa.gov/sotc/global/201907>, 2019. Accedido: Septiembre de 2019.
- [14] K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae, and J. R. Long. Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks. *Chemical Reviews*, 112(2):724–781, 2012.
- [15] V. Niel, J.M. Martínez-Agudo, M.C. Muñoz, A.B. Gaspar, and J.A. Real. Cooperative Spin Crossover Behavior in Cyanide-Bridged Fe(II)-M(II) Bimetallic 3D Hofmann-like Networks (M = Ni, Pd, and Pt). *Inorganic Chemistry*, 40(16):3838–3839, 2001.
- [16] M. Ohba, K. Yoneda, G. Agustí, M.C. Muñoz, A.B. Gaspar, J.A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, and S. Kitagawa. Bidirectional Chemo-Switching of Spin State in a Microporous Framework. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(26):4767–4771, 2009.
- [17] O.M. Yaghi, M. O’Keeffe, N.W. Ockwig, H.K. Chae, M. Eddaoudi, and J. Kim. Reticular Synthesis and the Design of New Materials. *Nature*, 423(6941):705–714, 2003.
- [18] B. F. Hoskins and R. Robson. Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. a reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks [N(CH₃)₄][Cu(I)Zn(II)(CN)₄] and CuI[4,4’,4’’,4’’’-tetracyanotetraphenylmethane]BF₄.x C₆H₅NO₂. *Journal of the American Chemical Society*, 112(4):1546–1554, 1990.
- [19] M. Kondo, T. Yoshitomi, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, and K. Seki. Three-Dimensional Framework with Channeling Cavities for Small Molecules: [M₂(4, 4’-bpy)₃(NO₃)₄].x(H₂O)_n (M = Co, Ni, Zn). *Angewandte Chemie International Edition in English*, 36(16):1725–1727, 1997.
- [20] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, and O. Yaghi. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*, 402:276–279, 1999.
- [21] UN Enviroment. *Global Enviroment Outlook-GEO-6:Summary for Policymakers*. Cambridge University Press, Nairobi, 2019.

-
- [22] National Academy of Sciences. Virtual Koshland Science Museum: What is the Greenhouse Effect. url: <https://www.koshland-science-museum.org/explore-the-science/interactives/what-is-the-greenhouse-effect#>, 2019. Accedido: Septiembre de 2019.
- [23] V. Masson-Delmotte, P. Zhai, H.-O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P.R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, S. Connors, J.B.R. Matthews, Y. Chen, X. Ahou, M.I. Gomis, E. Lonnoy, T. Maycock, M. Tignor, and T. Watterfield (Eds). *Global Environment Outlook-GEO-6:Summary for Policymakers*. World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 2018.
- [24] United Nations Climate Change. Paris Agreement. url: <https://unfccc.int/es/process-and-meetings/the-paris-agreement/el-acuerdo-de-paris>, 2019. Accedido: Septiembre de 2019.
- [25] G.T. Rochelle. Amine Scrubbing for CO₂ Capture. *Science*, 325:1652, 2009.
- [26] A. Ghoufi, L. Gaberova, J. Rouquerol, D. Vincent, P.L. Llewellyn, and G. Maurin. Adsorption of CO₂, CH₄ and their binary mixture in Faujasite Nay: A combination of molecular simulations with gravimetry-manometry and microcalorimetry measurements. *Microporous and Mesoporous Materials*, 119(1):117 – 128, 2009.
- [27] C.F. Martín, M.G. Plaza, J.J. Pis, F. Rubiera, C. Pevida, and T.A. Centeno. On the Limits of CO₂ Capture Capacity of Carbons. *Separation and Purification Technology*, 74(2):225 – 229, 2010.
- [28] S. Seth and A. J. Matzger. Metal–Organic Frameworks: Examples, Counterexamples, and an Actionable Definition. *Crystal Growth & Design*, 17(8):4043–4048, 2017.
- [29] S.R. Batten, N.R. Champness, X. Chen, J. H.K. García-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. Paik Suh, and J. Reendijk. Terminology of Metal–Organic Frameworks and Coordination Polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry*, 85(8):1715–1724, 2013.
- [30] N. Connelly, T. Damhus, and Harshorn R.M. *Nomenclature Of Inorganic Chemistry*. RSC Publishing, Cambridge, UK, 2005 edition, 2005.
- [31] F. R. Hartley. *Chemistry of the Platinum Group Metals*. ELSEVIER, Amsterdam, 1 edition, 1991.
- [32] Y. Harada, Y. Hijikata, S. Kusaka, A. Hori, Y. Ma, and R. Matsuda. Creation of MOFs with Open Metal Sites by Partial Replacement of Metal Ions with Different Coordination Numbers. *Dalton Transactions.*, 48:2545–2548, 2019.
- [33] Y. He and B. Chen. *Metal-Organic Frameworks: Frameworks Containing Open Sites*. American Cancer Society, 2014.

-
- [34] S. S.-Y. Chui, Samuel M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, and Ian D. Williams. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$. *Science*, 283(5405):1148–1150, 1999.
- [35] J. Gispert-Rivas. *Química de Coordinación*. Ediciones Omega, S.A., Barcelona, España, 1 edition, 2000.
- [36] H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science*, 341(6149), 2013.
- [37] A. L. Grzesiak, F. J. Uribe, N. W. Ockwig, O. M. Yaghi, and A. J. Matzger. Polymer-Induced Heteronucleation for the Discovery of New Extended Solids. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(16):2553–2556, 2006.
- [38] L. Hailian, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, and Omar M. Yaghi. Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Framework. *Nature*, 402:276–279, 1999.
- [39] M. Dincă, W. Han, Y. Liu, A. Dailly, C. Brown, and J. Long. Observation of Cu^{2+} - H_2 Interactions in a Fully Desolvated Sodalite-Type Metal-Organic Framework. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(9):1419–1422, 2007.
- [40] J. An, O.K. Farha, J.T. Hupp, E. Pohl, J.I. Yeh, and N.L. Rosi. Metal-Adeninate Vertices for the Construction of an Exceptionally Porous Metal-Organic Framework. *Nature Communications*, 3:604, 2012.
- [41] H.-N. Wang, X. Meng, G.-S. Yang, X.-L. Wang, K.-Z. Shao, Z.-M. Su, and C.-G. Wang. Stepwise Assembly of Metal-Organic Framework based on a Metal-Organic Polyhedron Precursor for Drug Delivery. *Chemical Communications*, 47:7128–7130, 2011.
- [42] N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi. Rod Packings and Metal-Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units. *Journal of the American Chemical Society*, 127(5):1504–1518, 2005.
- [43] J. An, S. J. Geib, and N. L. Rosi. Cation-Triggered Drug Release from a Porous Zinc-Adeninate Metal-Organic Framework. *Journal of the American Chemical Society*, 131(24):8376–8377, 2009.
- [44] R. Robson. Design and its Limitations in the Construction of Bi- and Poly-Nuclear Coordination Complexes and Coordination Polymers (aka MOFs): a personal view. *Dalton Transactions*, pages 5113–5131, 2008.
- [45] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn, and G. Maurin. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. ELSEVIER, Oxford, UK, 2 edition, 2014.

-
- [46] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Oliver, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K.S.W Sing. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9):1051–1069, 2015.
- [47] S. Seth, G. Savitha, and J. N. Moorthy. Diverse Isostructural MOFs by Postsynthetic Metal Node Metathesis: anionic-to-cationic framework conversion, luminescence and separation of dyes. *Journal of Materials Chemistry A*, 3:22915–22922, 2015.
- [48] J. E. Mondloch, O. Karagiari, O. K. Farha, and J. T. Hupp. Activation of Metal-Organic Framework Materials. *CrystEngComm*, 15:9258–9264, 2013.
- [49] J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang, and C.-Y. Su. Applications of Metal-Organic Frameworks in Heterogeneous Supramolecular Catalysis. *Chemical Society Reviews*, 43:6011–6061, 2014.
- [50] H. Furukawa, K. E. Cordova, Michael O’Keeffe, and Omar M. Yaghi. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science*, 341(6149), 2013.
- [51] H.-C. J. Zhou and S. Kitagawa. Metal-Organic Frameworks (MOFs). *Chemical Society Reviews*, 43:5415–5418, 2014.
- [52] S. Mohadeseh, M. F. Mohammad, E. Nasser, J. Shohreh, O. Ali, and K. Mehrdad. A Review on Metal-Organic Frameworks: synthesis and applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 118:401 – 425, 2019.
- [53] S. M. F. Silva, P. and Vilela, J. P. C. Tomé, and Filipe A. Almeida Paz. Multifunctional Metal-Organic Frameworks: from academia to industrial applications. *Chemical Society Reviews*, 44:6774–6803, 2015.
- [54] T. M. McDonald, D. M. D’Alessandro, R. Krishna, and J. R. Long. Enhanced Carbon Dioxide Capture upon incorporation of N,N’-dimethylethylenediamine in the Metal-Organic Framework CuBTri. *Chemical Science*, 2:2022–2028, 2011.
- [55] R. Banerjee, H. Furukawa, D. Britt, C. Knobler, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi. Control of Pore Size and Functionality in Isoreticular Zeolitic Imidazolate Frameworks and their Carbon Dioxide Selective Capture Properties. *Journal of the American Chemical Society*, 131(11):3875–3877, 2009.
- [56] S. R. Caskey, A. G. Wong-Foy, and A. J. Matzger. Dramatic Tuning of Carbon Dioxide Uptake via Metal Substitution in a Coordination Polymer with Cylindrical Pores. *Journal of the American Chemical Society*, 130(33):10870–10871, 2008.
- [57] P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, Y. Filinchuk, and G. Férey. How Hydration Drastically Improves Adsorption Selectivity for CO₂ over CH₄ in the Flexible Chromium Terephthalate MIL-53. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(46):7751–7754, 2006.

-
- [58] A. C. Kizzie, A. G. Wong-Foy, and A. J. Matzger. Effect of Humidity on the Performance of Microporous Coordination Polymers as Adsorbents for CO₂ Capture. *Langmuir*, 27(10):6368–6373, 2011.
- [59] E. Soubeyrand-Lenoir, C. Vagner, J. W. Yoon, P. Bazin, F. Ragon, Y. K. Hwang, C. Serre, J.-S. Chang, and P. L. Llewellyn. How Water Fosters a Remarkable 5-Fold Increase in Low-Pressure CO₂ Uptake within Mesoporous MIL-100(Fe). *Journal of the American Chemical Society*, 134(24):10174–10181, 2012.
- [60] C. A. Kent, B. P. Mehl, L. Ma, J. M. Papanikolas, T. J. Meyer, and W. Lin. Energy Transfer Dynamics in Metal-Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 132(37):12767–12769, 2010.
- [61] F. X. Llabrés i Xamena, A. Abad, A. Corma, and H. García. MOFs as catalysts: Activity, reusability and shape-selectivity of a Pd-containing MOF. *Journal of Catalysis*, 250(2):294 – 298, 2007.
- [62] S. Zhang, L. Han, L. Li, J. Cheng, D. Yuan, and J. Luo. A Highly Symmetric Metal-Organic Framework Based on a Propeller-Like Ru-Organic Metalloligand for Photocatalysis and Explosives Detection. *Crystal Growth and Design*, 13(12):5466–5472, 2013.
- [63] A. Hu, H. L. Ngo, and W. Lin. Chiral, Porous, Hybrid Solids for Highly Enantioselective Heterogeneous Asymmetric Hydrogenation of beta-keto Esters. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(48):6000–6003, 2003.
- [64] J. A. Rodríguez-Velamazán, M. A. González, J. A. Real, M. Castro, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, R. Ohtani, M. Ohba, K. Yoneda, Y. Hijikata, N. Yanai, M. Mizuno, H. Ando, and S. Kitagawa. A Switchable Molecular Rotator: Neutron Spectroscopy Study on a Polymeric Spin-Crossover Compound. *Journal of the American Chemical Society*, 134(11):5083–5089, 2012.
- [65] G. Agustí, R. Ohtani, K. Yoneda, A.B. Gaspar, M. Ohba, J.F. Sánchez-Royo, M.C. Muñoz, S. Kitagawa, and J.A. Real. Oxidative Addition of halogens on Open Metal Sites in a Microporous Spin-Crossover Coordination Polymer. *Angewandte Chemie International Edition*, 48:9844,8947, 2009.
- [66] R. Ohtani, K. Yoneda, S. Furukawa, N. Horike, S. Kitagawa, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, J.A. Real, and M. Ohba. Precise Control and Consecutive Modulation of Spin Transition Using Chemical Migration in Porous Coordination Polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 22:8600–8605, 2011.
- [67] Z. Arcís-Castillo, F.K. Muñoz-Lara, M.C. Muñoz, D. Aravena, A.B. Gaspar, J.F. Sánchez-Royo, E. Ruiz, M. Ohba, R. Matsuda, S. Kitagawa, and J.A. Real. Reversible Chemisorption of Sulfur Dioxide in a Spin Crossover Porous Coordination Polymer. *Inorganic Chemistry*, 52(21):12777–12783, 2013.

-
- [68] C. H. Pham, J. Cirera, and F. Paesani. Molecular Mechanisms of Spin Crossover in the Fe(pz)[Pt(CN)₄] Metal-Organic Framework upon Water Adsorption. *Journal of the American Chemical Society*, 138(19):6123–6126, 2016.
- [69] Surface Measurement Systems. DVS Advantage. url:<https://www.surfacemeasurementsystems.com/dvs-advantage-2/>, 2019. Accedido: Septiembre de 2019.
- [70] R. H. Perry and D. W. Green. *Perry's Chemical engineers' handbook*. McGraw-Hill, New York, 2008.
- [71] P. Atkins and J. De Paula. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, New York, 8 edition, 2006.
- [72] K.S.W. Sing and R.R. Williams. The Use of Molecular Probes for the Characterization of Nanoporous Adsorbents. *Particle and Particle Systems Characterization*, 21(2):71–79, 2004.
- [73] P. D. Southon, L. Liu, E. A. Fellows, D. J. Price, G. J. Halder, K. W. Chapman, B. Moubaraki, K. S. Murray, J.-F. Létard, and C. J. Kepert. Dynamic Interplay between Spin-Crossover and Host-Guest Function in a Nanoporous Metal-Organic Framework Material. *Journal of the American Chemical Society*, 131(31):10998–11009, 2009.
- [74] B. Arstad, H. Fjellvåg, K.O. Kongshaug, O. Swang, and R. Blom. Amine Functionalised Metal Organic Frameworks (MOFs) as Adsorbents for Carbon Dioxide. *Adsorption*, 14(6):755–762, 2008.
- [75] A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi. Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Accounts of Chemical Research*, 43(1):58–67, 2010.
- [76] Z. Zhao, Z. Li, and Y. S. Lin. Adsorption and Diffusion of Carbon Dioxide on Metal-Organic Framework (MOF-5). *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(22):10015–10020, 2009.
- [77] A. R. Millward and O. M. Yaghi. Metal-Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature. *Journal of the American Chemical Society*, 127(51):17998–17999, 2005.
- [78] J. An and N. L. Rosi. Tuning MOF CO₂ Adsorption Properties via Cation Exchange. *Journal of the American Chemical Society*, 132(16):5578–5579, 2010.
- [79] A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, T.-H. Park, K. Koh, J. Liu, M. D. LeVan, A. I. Benin, P. Jakubczak, M. Lanuza, D. B. Galloway, J. J. Low, and R. R. Willis. Screening of Metal-Organic Frameworks for Carbon Dioxide Capture from Flue Gas Using a Combined Experimental and Modeling Approach. *Journal of the American Chemical Society*, 131(51):18198–18199, 2009.

-
- [80] D. Saha and H.A. Grappe. *Activated Carbon Fiber and Textiles*. Woodhead Publishing Series in Textiles. Woodhead Publishing, 2017.
- [81] L. Czepirski and J. JagieLLo. Virial-type Thermal Equation of Gas-Solid Adsorption. *Chemical Engineering Science*, 44(4):797 – 801, 1989.