



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS QUÍMICAS**

**CAPTURA DE CO₂ EN EL MATERIAL NOTT-400 EN CONDICIONES DE
POSTCOMBUSTIÓN:**

LA INFLUENCIA DE LA HUMEDAD RELATIVA.

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

JUAN HÉCTOR GONZÁLEZ ESTEFAN

TUTOR

ILICH ARGEL IBARRA ALVARADO

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES, UNAM

MÉXICO, DISTRITO FEDERAL, NOVIEMBRE 2015.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Tabla de contenido

Agradecimientos.	4
Abreviaturas.	6
1. Introducción.	8
2. Captura de dióxido de carbono.	9
3. Redes metal-orgánicas (MOF).	19
3.1. Tectones y sintones.....	19
3.2. Ligantes orgánicos como <i>enlazantes</i>	22
3.3. Metales de transición y lantánidos como <i>conectores</i>	24
3.4. Unidades estructurales secundarias (SBU) como <i>conectores</i>	25
4. Captura de CO₂ en las redes metal-orgánicas.	29
4.1. Superficie interna.....	31
4.2. Entalpía de adsorción.....	33
4.3. Selectividad.	39
5. Efecto del agua sobre las redes metal-orgánicas.	40
5.1. Estabilidad ante H ₂ O.	43
5.2. Adsorción competitiva entre H ₂ O y CO ₂	47
5.3. Efectos positivos de la humedad sobre la adsorción de CO ₂	52
5.4. Solubilidad aumentada.	56
5.5. Solubilidad aumentada de CO ₂ en H ₂ O confinada en redes metal-orgánicas.	63
6. Red metal-orgánica NOTT-400.	66
7. Objetivos.	69
8. Resultados y discusión.	70
8.1. Captura de CO ₂ en NOTT-400 en medio anhidro.	72
8.2. El agua y la red metal-orgánica NOTT-400.	81
8.3. Captura de CO ₂ en NOTT-400 en medio húmedo.	86
9. Conclusiones.	96

10. Metodología.....	97
10.1. Síntesis de NOTT-400.....	97
10.2. Difracción de rayos-X de polvos.....	97
10.3. Análisis termogravimétrico.....	97
10.4. Adsorción de nitrógeno.....	97
10.5. Resistencia a la humedad.....	98
10.6. Captura de CO ₂ en medio anhidro.....	98
10.7. Captura de H ₂ O.....	99
10.8. Captura de CO ₂ en condiciones húmedas.....	101
11. Apéndice 1. Síntesis de redes metal-orgánicas.....	104
11.1. Métodos convencionales de síntesis.....	105
11.2. Efecto de la temperatura.....	107
11.3. Mecanismo de reacción de coordinación.....	110
11.4. Condiciones de síntesis de NOTT-400.....	113
12. Apéndice 2. Modelos de adsorción y caracterización de las redes metal-orgánicas por adsorción de nitrógeno.....	115
12.1. Análisis de adsorción de nitrógeno.....	115
12.1.1. Isotermas de adsorción.....	115
12.1.2. Modelos de adsorción.....	118
13. Apéndice 3. Topología y estructura de NOTT-400.....	121
Referencias.....	128

Agradecimientos.

Este trabajo no habría sido posible sin el apoyo y colaboración de muchas personas e instituciones. Las principales se mencionan a continuación:

El financiamiento y la infraestructura que permitieron la realización de esta investigación provinieron principalmente de la UNAM, a través de la Facultad de Química, el Instituto de Investigación en Materiales y el Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas. De igual manera, CONACyT me otorgó una beca durante el último año de maestría (número de apoyo 392376 de la convocatoria 290915), por la que estoy profundamente agradecido.

Dr. Ilich A. Ibarra Alvarado dirigió y supervisó los esfuerzos del equipo. Sin sus frecuentes tutorías y constante atención al desarrollo de la investigación, ésta no habría sido tan fructífera, formativa y agradable como lo fue.

Esta investigación fue realizada principalmente en el laboratorio de Dr. Heriberto Pfeiffer Perea. Tanto él como sus estudiantes M. en C. Hugo A. Lara García y M. en C. Pedro Sánchez Camacho fueron fundamentales en esta investigación.

M. en C. Maximiliano R. González del Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas Dr. J. J. Ronco en La Plata, Argentina, fue un gran colaborador en este proyecto durante su estancia doctoral en México.

M. en C. Adriana Tejeda Cruz nos capacitó y asesoró en la utilización de los equipos de difracción de rayos-X.

A mi pareja, familia y amistades, en especial a mis colegas.

Abreviaturas.

Abreviatura	Significado/fórmula mínima
A	Mecanismo de activación asociativa
BDC²⁻	Bencen-1,4-dicarboxilato, ácido tereftálico
BET	Modelo Brunauer–Emmett–Teller
BPTC	difenil-3,5,3',5'-tetracarboxilato
BTC³⁻	Bencen-1,3,5-tricarboxilato
CO₂ FOLU	CO ₂ proveniente de la agricultura y otros usos agrarios
CPO-27(Mg)	Mg ₂ DOBDC
CSS	Captura y secuestro de carbono (<i>carbon capture and sequestration</i>)
D	Mecanismo de activación disociativa
DFT	Teoría de funcionales de la densidad
DMF	Dimetilformamida
DOBDC²⁻	2,5-dihidroxitereftalato
Gases-F	Gases fluorados incluidos en el protocolo de Kyoto
Gt	Gigatoneladas
H4BPTC	Ácido difenil-3,5,3',5'-tetracarboxílico
HKUST-1	CuBTC
I_A	Mecanismo de intercambio asociativo
I_D	Mecanismo de intercambio disociativo
IPCC	Panel intergubernamental de cambio climático
K_P	Constante de reacción en función de la presión
MCM-41	<i>Mobil Composition of Matter No. 41</i> (Sílica mesoporosa)
MEA	Monoetanolamina
MgDOBDC	Mg ₂ DOBDC
MIL-100(Fe)	Fe ₃ OFe ₃ (BTC) ₂
MOF	Red metal-orgánica
MOF-5	Zn ₄ O(BDC) ₃
MOF-74	M ₂ DOBDC (M es comúnmente un metal con carga 2 ⁺)
NMP	N-metil-2-pirrolidona
NOTT-300	Al ₂ (OH) ₂ BPTC
NOTT-400	Sc ₂ (OH) ₂ BPTC
OMTCS	Octametiltetraciclosiloxano
ppm	Partes por millón, 10 ⁻⁶ m ³ _{gas} / m ³ _{aire}
PSA	Adsorción/desorción mediante cambios en la presión (<i>pressure swing adsorption</i>)
Q_P	Calor de adsorción
RCSR	<i>Reticular Chemistry Structure Resource</i>
SBU	Unidad estructural secundaria
TDA	Ácido tiofen-2,5-dicarboxílico
TEA	Trietanolamina

TG	Termograma
TGA	Termogravimetría
THF	Tetrahirofurano
trif	Triflato, trifluorometanosulfonato
TSA	Adsorción/desorción mediante cambios en la temperatura (<i>temperature swing adsorption</i>)
UiO-66	$Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6$
VSA	Adsorción/desorción mediante vacío (<i>vacuum swing adsorption</i>)
ΔG	Energía libre de Gibbs de reacción
ΔH	Entalpía de reacción
ΔS	Entropía de reacción
λ	Longitud de onda

1. Introducción.

Las emisiones antropogénicas de CO₂ representan uno de los problemas más trascendentes de nuestros tiempos. La búsqueda y desarrollo de sistemas y materiales capaces de capturar este gas antes de ser liberado a la atmósfera son labores de suma importancia. Un material óptimo para esta tarea debe mostrar una alta captura neta de CO₂, una alta selectividad hacia CO₂ sobre N₂ y estabilidad ante la humedad. Así mismo, la presencia de H₂O en el medio no debe afectar negativamente estas cualidades.

Las redes metal-orgánicas son una nueva clase de materiales cuya porosidad y funcionalidad pueden ser ajustadas mediante la elección adecuada de ligantes y iones o cúmulos metálicos. La posibilidad de ajustar las propiedades de estos materiales los hace importantes candidatos para su implementación en la captura de CO₂ en condiciones de postcombustión. Los esfuerzos actuales en este rubro se orientan principalmente hacia el ajuste de la polaridad de los sitios de anclaje. Esta estrategia se enfrenta, no obstante, a una disyuntiva: Por un lado, la alta polaridad de estos grupos mejora la capacidad de captura de CO₂, así como la selectividad de este gas sobre N₂; por otro, la alta polaridad en estos grupos reduce la estabilidad del material ante la humedad y favorece la adsorción competitiva entre H₂O y CO₂. Aún no existe una solución a esta disyuntiva, lo cual abre el paso a nuevas estrategias y métodos de captura.

En este trabajo se desarrolla la aplicación del fenómeno de *solubilidad aumentada* de CO₂ en H₂O cuando las moléculas de ambos componentes se encuentran confinadas en los poros de una red metal-orgánica y se toma el material NOTT-400 como caso de estudio. En esta estrategia se hace uso de la humedad relativa del medio para formar un sistema híbrido. Es decir, las moléculas de H₂O atrapadas en los poros de la red metal-orgánica generan espacios donde las moléculas de CO₂ pueden ser retenidas. Ya que en el sistema híbrido la captura de CO₂ no ocurre mediante los mecanismos tradicionales de adsorción, la polaridad de los sitios de anclaje no interfiere con la adsorción competitiva entre H₂O y CO₂.

2. Captura de dióxido de carbono.

Una de las principales amenazas a las que se enfrenta nuestra civilización actualmente es el repentino aumento en los niveles de dióxido de carbono atmosférico, originado por emisiones antropogénicas. La concentración de CO₂ atmosférico es mayor que en cualquier otro tiempo de la historia moderna, excediendo los 401 ppm en el año 2015.¹ Las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero han aumentado desde la era pre-industrial debido al crecimiento económico y poblacional. Esto ha llevado a concentraciones de dióxido de carbono, metano y óxido nitroso sin precedentes en los últimos 800,000 años². Antes del aumento repentino de CO₂ atmosférico en las últimas décadas, los niveles de este gas se situaban entre 100 y 300 ppm.^{3,4}

De acuerdo con el reporte del cambio climático emitido por el Panel Intergubernamental en Cambio Climático (IPCC) en 2014,² entre 1750 y 2011, las emisiones antropogénicas de CO₂ totales acumuladas se estiman en 2040 ± 310 Gt. Alrededor del 40% de estas emisiones permanecen en la atmósfera, mientras el resto fue removido de la atmósfera y depositado en tierra (plantas y suelos) y en el océano. El océano ha absorbido alrededor del 30% del CO₂ emitido antropogénicamente, causando acidificación oceánica. IPCC expresa que es altamente probable que la actividad humana sea la causa dominante del calentamiento global observado desde la segunda mitad del siglo XX y tal como se muestra en la figura 2.1, la quema de combustibles fósiles genera más de la mitad de las emisiones de gases de efecto invernadero.

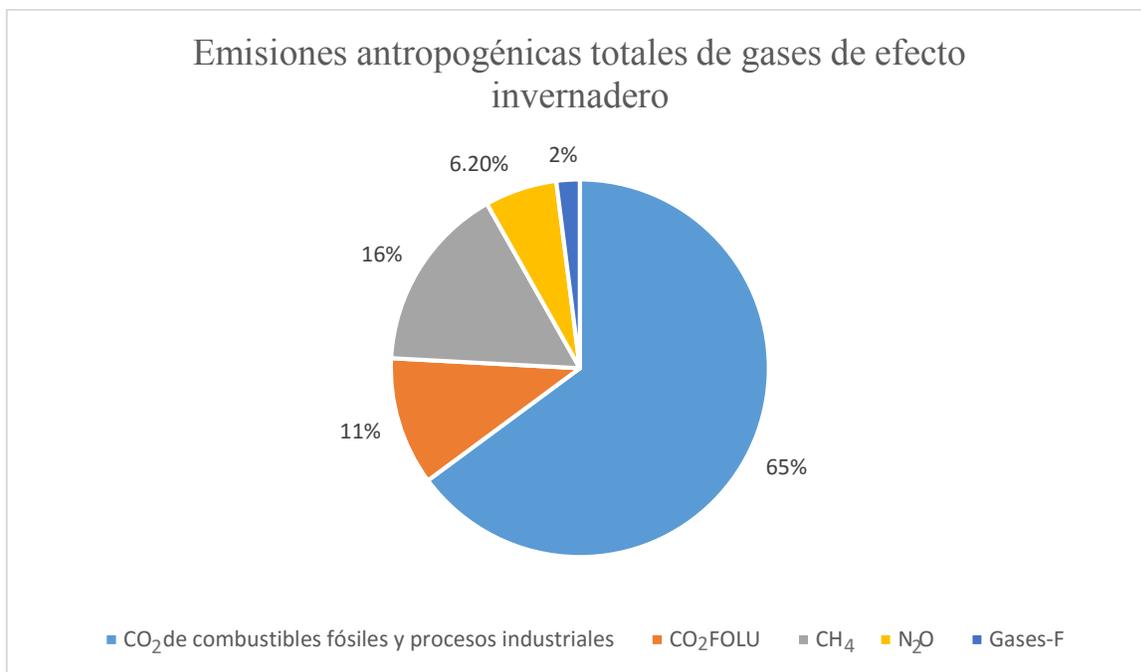


Figura 2.1 Emisiones anuales de gases de efecto invernadero en 2010: 2 CO₂ de combustibles fósiles y procesos industriales, CO₂ de silvicultura y otros usos agrarios (CO₂ FOLU), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O) y gases fluorados incluidos en el protocolo de Kyoto (Gases-F).⁵

Las emisiones de CO₂ que resultan de la combustión de carbón para generar electricidad representan entre el 30 y el 40% de las contribuciones antropogénicas de CO₂^{6,7} y se espera que la generación de electricidad a partir de carbón desempeñe un papel más importante en el futuro debido a las grandes reservas disponibles para extracción (suficientes para más de 100 años), así como a la creciente demanda energética mundial.⁸

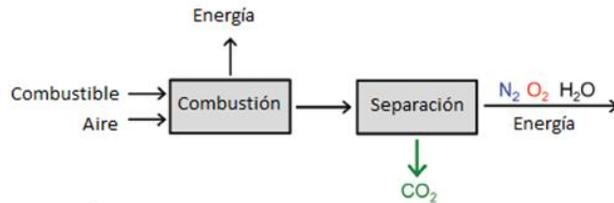
Lo ideal en este ámbito sería la transición de la infraestructura existente de fuentes basadas en el carbono, hacia alternativas más amigables con el medio ambiente; sin embargo, tal cambio requeriría modificaciones considerables a la estructura eléctrica existente. Asimismo, muchas de las tecnologías propuestas aún no están suficientemente desarrolladas para facilitar su implementación a gran escala.⁵ Por tales razones las tecnologías de captura y secuestro de carbono (CCS por las siglas en inglés de *Carbon Capture and Sequestration*) que eficientemente capturen CO₂ de las fuentes de emisión existentes tendrán un papel fundamental hasta que puedan realizarse significantes modificaciones a la infraestructura eléctrica. Pese a que la combustión a gran escala de carbón y gas para generar electricidad es preocupante, también presenta uno de los escenarios más prometedores en los que las emisiones de CO₂ pueden ser considerablemente reducidas. Mediante la instalación de

sistemas de captura de CO₂ que lo puedan selectivamente remover en los gases de combustión en las centrales eléctricas que funcionen mediante la combustión de carbón y gas, se reducirían las emisiones anuales de CO₂ y se reduciría el impacto ambiental de una estructura eléctrica que continuará basándose ampliamente en los combustibles fósiles en el corto y mediano plazo, hasta que otras fuentes de energía más sustentables puedan ser empleadas.⁵

En el contexto de las plantas eléctricas que funcionan mediante gas o carbón, existen tres principales escenarios en los que los adsorbentes se pueden usar para la captura de CO₂, como se ilustra en la figura 2.2.⁵ En el primer caso, el cual corresponde a la captura en postcombustión, el CO₂ es removido del gas de combustión después de la reacción entre el aire y el combustible. Ésta es predominantemente una separación entre el N₂ y el CO₂ debido al alto contenido de N₂ en el aire. Ésta es la estrategia más explorada hasta la fecha, pues los sistemas de captura en postcombustión pueden ser implementados en las plantas eléctricas existentes. El segundo caso (método de captura en pre-combustión) consiste en realizar una gasificación del combustible a alta presión y oxidarlo parcialmente con el oxígeno del aire para formar syngas (mezcla de H₂, CO, CO₂ y otros gases en menores cantidades), hacer reaccionar el syngas con agua para formar hidrógeno y CO₂ para finalmente separar ambos gases del flujo a alta presión. Este procedimiento tiene la ventaja de que es más fácil realizar la separación de H₂ y CO₂, que la separación de CO₂ y N₂ del método de captura en postcombustión. Una vez que se remueve el CO₂ de la mezcla, el hidrógeno se utiliza para producir energía, generando únicamente agua como subproducto. El tercer caso consiste en el método de combustión oxi-combustible. En este proceso se separa el oxígeno del aire para después diluirlo con CO₂ y realizar con esta mezcla la combustión de gas o carbón. Los únicos subproductos que se generan son agua y CO₂, los cuales son fácilmente separables con la tecnología existente.

Post-combustión:

(CO₂/N₂, baja presión)

**Pre-combustión:**

(CO₂/H₂, alta presión)

**Combustión oxi-combustible:**

(O₂/N₂, baja presión)

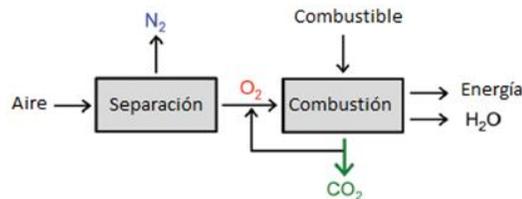


Figura 2.2 Técnicas básicas de captura de CO₂.⁵

Actualmente, uno de los mayores retos para la implementación de sistemas de captura de CO₂ en las plantas eléctricas es el descubrimiento de nuevos materiales con las propiedades físicas y químicas adecuadas para ser utilizados en sistemas en el mundo real, de manera que el costo energético de la captura de CO₂ sea reducido.⁵ Nótese que en cada uno de los sistemas de captura de CO₂ mencionados, los gases que deben separarse son distintos, por lo que se necesitan diferentes materiales dependiendo del tipo de captura de CO₂ específico de la planta eléctrica. De igual forma, la composición de los gases de postcombustión varía dependiendo del tipo de combustible (tabla 2.1),⁹ por lo que el material idóneo en este tipo de captura, depende también del tipo y de la composición del combustible. La necesidad de materiales que puedan ser implementados en centrales eléctricas que funcionan con gas o carbón promovió el desarrollo de nuevas clases de materiales para la captura de CO₂ cuyo desarrollo requiere la consideración de varios parámetros de desempeño, los cuales deben ser ajustados dependiendo del tipo de captura de CO₂ y de la

configuración específica de la planta eléctrica. La optimización de estos parámetros debe permitir que los costos monetarios y energéticos de la captura de CO₂ se reduzcan, permitiendo así la implementación de sistemas de captura de CO₂ en varios escenarios.

	Carbón	Gas natural
N₂	75.8%	72.1%
CO₂	13.2%	8.7%
H₂O	6.2%	17.4%
O₂	4.8%	1.7%

Tabla 2.1 Composición molar típica de los gases de combustión de plantas eléctricas que funcionan mediante carbón y gas natural.⁹

El parámetro de desempeño más crucial para cualquier material utilizado en la captura de CO₂ es la selectividad hacia este gas.⁵ Una alta selectividad es esencial para que el CO₂ pueda ser removido completamente del gas de combustión para el subsecuente secuestro. No obstante, la afinidad del material hacia el CO₂ es una consideración importante para optimizar el costo energético de la captura. En efecto, si la interacción es muy fuerte, hay un mayor costo energético para la desorción del CO₂ capturado. Por otro lado, cuando las interacciones son débiles el costo de regeneración del material es bajo pero se pierde selectividad hacia el CO₂.^{5,10} Asimismo, el material debe exhibir alta estabilidad bajo las condiciones de captura y regeneración, de tal forma que pueda ser utilizado durante todo el tiempo de vida de la central eléctrica. Debido a las grandes cantidades de CO₂ que deben ser separadas del gas de combustión, el material debe poder capturar CO₂ a una gran densidad, de forma que el volumen del adsorbente pueda ser minimizado.

Las soluciones acuosas de alcanolaminas han sido ampliamente estudiadas a la fecha para la captura de CO₂ y aún son consideradas como el estado del arte, pese a que son conocidas desde hace décadas.¹¹ Aquí el grupo amino participa en un ataque nucleofílico al átomo de carbono del CO₂ para formar un enlace C-N y, dependiendo de la amina, esto resulta en la formación de carbamato o bicarbonato. La afinidad de estas moléculas hacia el CO₂ puede ser ajustada en cierta medida mediante la selección de los sustituyentes sobre la amina, aunque por la naturaleza del enlace C-N el costo energético para su ruptura siempre es alto. Efectivamente, el mecanismo de adsorción de CO₂ en el caso de las alcanolaminas

corresponde al intervalo de la quimisorción, donde la entalpía de adsorción se encuentra entre -50 y -100 kJ/mol y la carga de CO₂ es baja.¹²

La monoetanolamina (MEA) es posiblemente la alcanolamina más estudiada para las aplicaciones de captura de CO₂ y es usualmente disuelta en agua a concentraciones de aproximadamente 20 a 30% en peso.⁵ Aquí, la reacción de dos equivalentes de MEA con uno de CO₂ resultan en la formación de una especie aniónica de carbamato y el correspondiente catión de amonio tal como se muestra en la figura 2.3.¹³ La capacidad total de trabajo de una solución de 30% en peso de MEA en agua se encuentra entre 2.1 y 5.5% de captura de CO₂ en peso dependiendo de la configuración específica del proceso de captura.^{14,15} En algunos casos, MEA es utilizado en una mezcla con alcanolaminas di- o trisustituidas como dietanolamina (DEA) o trietanolamina (TEA).¹¹ En el caso de TEA, los tres sustituyentes sobre la amina llevan a la formación de un ión bicarbonato en vez de uno de carbamato. La reacción de CO₂ con TEA tiene una estequiometría 1:1, a diferencia de las reacciones análogas con alcanolaminas menos sustituidas (figura 2.3) que tienen estequiometría 2:1.

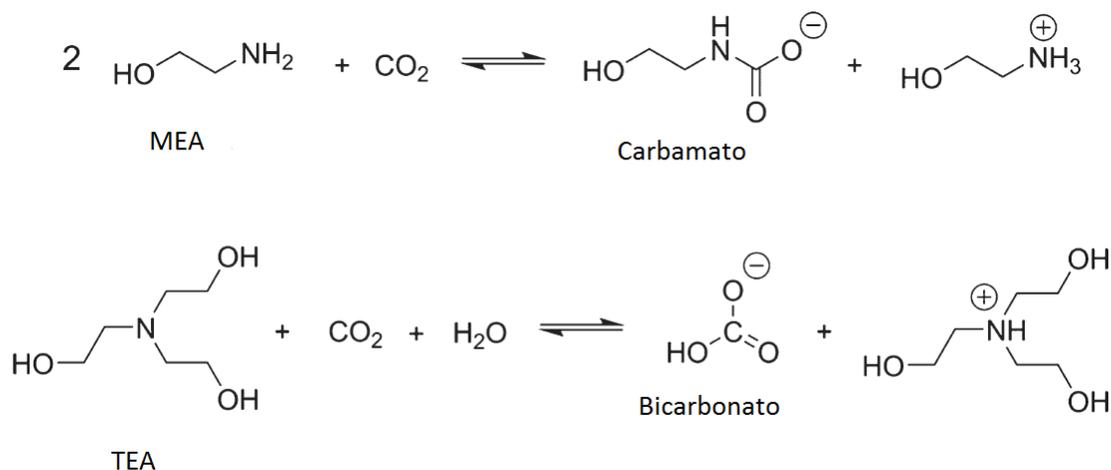


Figura 2.3 Reacciones de MEA y TEA con CO₂.¹³

Con respecto a la entalpía asociada a las dos reacciones mostradas en la figura 2.3, el bicarbonato es comparativamente menos estable que el carbamato, lo que resulta en una mayor reversibilidad en la adsorción de CO₂ en el caso de TEA y, simultáneamente, una menor capacidad de captura de CO₂. La energía necesaria para revertir la interacción de CO₂ con la amina decrece generalmente en el siguiente orden: amina 1^a > amina 2^a > amina 3^a; sin

embargo, la energía de regeneración total de un sistema real dependería también de otros factores, como de la concentración de alcanolaminas.⁵

Las soluciones acuosas de alcanolaminas tienen varias limitaciones significativas como adsorbentes de CO₂ a gran escala. Primero, las soluciones son relativamente inestables ante el calentamiento, lo cual limita las temperaturas de regeneración disponibles para su regeneración total. La descomposición de las aminas resulta en un decremento de su desempeño con el tiempo, disminuyendo así el tiempo de vida de las soluciones. Las soluciones de aminas son también corrosivas hacia varios tipos de contenedores, pese a que esto se previene limitando la concentración de aminas por debajo del 40% en peso. Cabe mencionar que esto es una desventaja para el uso de alcanolaminas, pues menores concentraciones tienen como consecuencia un mayor volumen de agua que debe calentarse para regenerar el material. De hecho, la alta capacidad calorífica del agua representa la contribución principal al costo energético de regeneración.¹¹

La baja capacidad calórica de los adsorbentes sólidos porosos llevó a su investigación como nuevos materiales para la captura de CO₂. Particularmente, las zeolitas han sido investigadas en el contexto de la purificación de gas natural y la captura de CO₂ del gas de combustión, pues poseen una alta estabilidad química y térmica.¹⁶ La gran variedad de estructuras que han sido reportadas hasta la fecha presentan una oportunidad para el estudio de los efectos de la composición y algunas características físicas y químicas en el desempeño en la adsorción.^{17,18}

En comparación con la captura de CO₂ en postcombustión utilizando soluciones acuosas de alcanolaminas, las plantas piloto que utilizan zeolitas han demostrado una adsorción más rápida de CO₂ y menores costos energéticos.¹⁹ No obstante, muchas de las zeolitas estudiadas hasta la fecha se saturan rápidamente con el vapor de agua presente en el gas de combustión, y en consecuencia, la capacidad de adsorción de CO₂ se reduce con el tiempo.^{20,21} Así mismo, la gran entalpía de adsorción de CO₂ tiene como consecuencia una alta temperatura de desorción (aprox. 135°C).²² Es importante denotar la importancia de la optimización de materiales para controlar la afinidad de la superficie de los poros hacia el CO₂: aunque existen procedimientos sintéticos que logran mayor control sobre las propiedades de las zeolitas, es aún un reto ajustar las propiedades del material en la misma

medida en la que se puede hacerlo con las redes metal-orgánicas (sección 2).⁵ Sin embargo, la naturaleza robusta de las zeolitas, aunada con su bajo costo y su química estructural desarrollada, hacen que este material sea atractivo para su uso en las aplicaciones en la captura de CO₂.

El uso de varios tipos de carbón activado como adsorbente de CO₂ también atrajo mucho interés.⁵ Estos son materiales porosos a base de carbono que pueden ser sintetizados mediante la pirolisis de varias resinas que contienen carbono, ceniza o biomasa. El potencial eléctrico relativamente uniforme en la superficie del carbón activado lleva a una menor entalpía de adsorción de CO₂, y por lo tanto también a una menor capacidad de captura de CO₂ a bajas presiones en comparación con las zeolitas. No obstante, su capacidad de captura de CO₂ a altas presiones es elevada debido a gran volumen de poro, lo cual tiene como resultado que se considere para una gran variedad de aplicaciones de separación de gases a altas presiones. En el contexto de la captura de CO₂, la separación de los gases en los flujos a alta presión en los sistemas de pre-combustión es uno de los mayores objetivos para las aplicaciones de estos materiales.⁵

En todos los procesos de captura de CO₂ el adsorbente debe ser regenerado después de cada ciclo de adsorción. Esto se logra mediante las técnicas TSA (por las siglas en inglés de *Temperature Swing Adsorption*), PSA (*Pressure Swing Adsorption*), VSA (*Vacuum Swing Adsorption*) o combinaciones de éstas.⁵ En TSA, el CO₂ es removido del adsorbente mediante calentamiento, mientras que en PSA y VSA se hace mediante cambios en la presión: En la técnica PSA el proceso de adsorción se realiza a altas presiones y el de desorción, a presión atmosférica; en VSA, en cambio, la adsorción se realiza a presiones cercanas a la atmosférica y se utiliza vacío para regenerar el material.^{5,10}

Recientemente surgió y se desarrolló el estudio de las redes metal-orgánicas (descritas posteriormente), las cuales son una nueva clase de sólidos porosos que reciben mucha atención debido a sus potenciales aplicaciones en una variedad de áreas incluyendo el almacenamiento de gases, separaciones moleculares, catálisis y liberación de fármacos.⁵ Prueba de este desarrollo es el incremento en el número de publicaciones y patentes que cada año son publicadas con el término *metal-organic framework* (Figura 2.4).

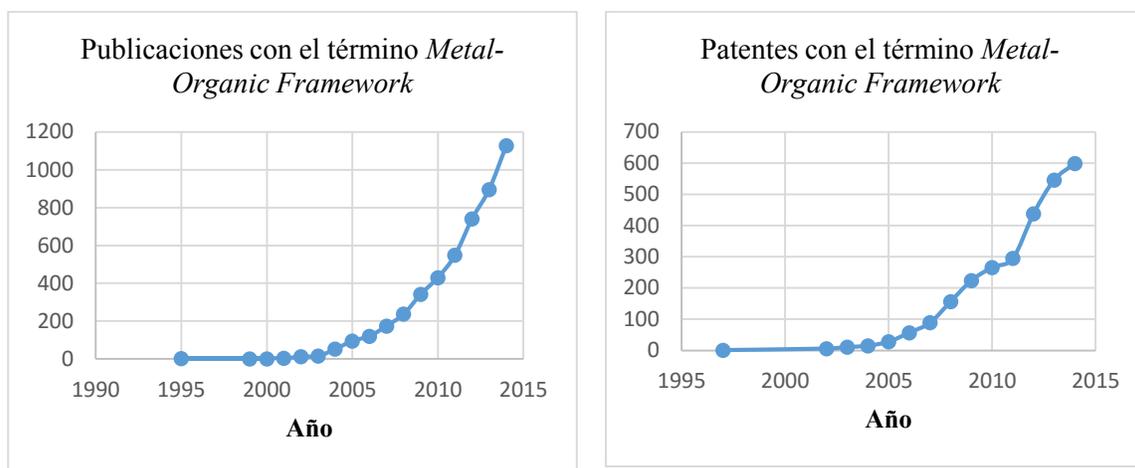


Figura 2.4. Izquierda: Número de publicaciones con el término Metal-Organic Framework por año.²³ Derecha: Número de patentes registradas en Estados Unidos de Norteamérica con el término Metal-Organic Framework por año.²⁴

Las redes metal-orgánicas pueden ser sintetizadas mediante el auto-ensamblado de metales y ligantes, los cuales se conectan mediante enlaces de coordinación metal-ligante para formar estructuras cristalinas porosas.²⁵ Una característica notable de esta clase de materiales es la posibilidad de seleccionar el metal, el ligante y las condiciones de reacción para poder obtener materiales porosos cuyas propiedades sean seleccionadas antes que el material sea sintetizado. Es cuestionable si esta libertad implica que las redes metal-orgánicas pueden ser diseñadas en el mismo sentido que se diseñan máquinas o prendas de vestir. La razón reside en que aún hoy es imposible predecir la estructura de un sólido cristalino incluso si es posible ordenar sus componentes en arreglos periódicos. Este punto de vista se refleja en la frecuentemente citada frase de John Maddox:²⁶

“Uno de los escándalos continuos en las ciencias físicas es que en general sigue siendo imposible predecir la estructura de incluso los sólidos cristalográficamente más simples a partir del conocimiento de su composición química.”ⁱ

Incluso si en el sentido más estricto, es cuestionable si un sólido cristalino puede ser diseñado, indudablemente en la síntesis de redes metal-orgánicas se realiza diseño de experimentos para producir materiales con determinadas características de porosidad, estructura topológica y funcionalidad²⁷.

ⁱ Frase original es: *One of the continuing scandals in physical sciences is that it remains in general impossible to predict the structure of even the simplest crystallographic solids from knowledge of their chemical composition.*

Ahora es posible crear poros con determinados tamaños y micro-entornos mediante la selección de ligantes con determinados tamaños, formas y grupos funcionales.²⁵

3. Redes metal-orgánicas (MOF).

MOF es la abreviación del término en inglés *Metal-Organic Framework* y una adecuada traducción al español es *Red Metal-Orgánica*. La definición precisa de MOF fue publicada en el año 2013 por IUPAC de la siguiente forma: *Una red metal-orgánica, abreviada MOF, es una red de coordinación con ligantes orgánicos que contiene potenciales huecos*^{ii,28}. Dos ejemplos arquetípicos de red metal-orgánica se muestran a continuación:

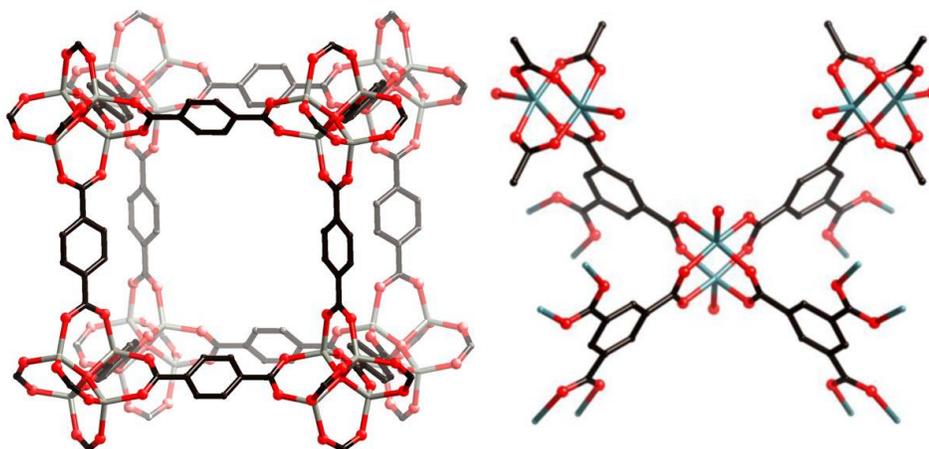


Figura 3.1 Izquierda: MOF-5 a base de zinc y carboxilatos sintetizado por el grupo de Omar Yaghi en la que las unidades de ZnO se encuentran interconectadas por 6 ligantes de bencen-1,4-dicarboxilato^{28,29}. Derecha: HKUST-1 en el que los dímeros de cobre en estructura de rueda de paletasⁱⁱⁱ se entrelazan mediante ligantes de bencen-1,3,5-tricarboxilato^{28,30}.

Por la novedad y la diversidad de posibles enfoques de esta clase de materiales, aún se debate en la actualidad cuál es la manera adecuada de referirse a esta clase de materiales.³¹ MOF es la manera más común; sin embargo, otros nombres comunes son *Polímero de Coordinación Porosos (PCPs)*, *Redes de Coordinación Porosas* o *Polímeros de Coordinación Porosos Híbridos Funcionales*.

3.1. Tectones y sintones.

De acuerdo con Batten *et al.*,³² las interacciones entre moléculas que dirigen el arreglo de su empaquetamiento son llamadas sintones supramoleculares (*synthon* en inglés).^{iv} En las redes metal-orgánicas, los principales sintones son los enlaces de coordinación. Las unidades

ⁱⁱ Definición original: *A metal-organic framework, abbreviated MOF, is a coordination network with organic ligands containing potential voids.*

ⁱⁱⁱ La palabra *paddlewheel* no tiene una traducción oficial al español. Lo más cercano *sensu stricto* sería “rueda de paletas”. Más adelante, cuando se describan las unidades estructurales secundarias, se ahondará en su significado.

^{iv} No debe confundirse este término con la definición de sintón usualmente empleada en la química orgánica.¹²²

estructurales que componen al cristal son llamadas tectones. Los iones metálicos y los ligantes orgánicos fungen el papel de tectones en las redes de coordinación tal y como se muestra en la figura 3.2.

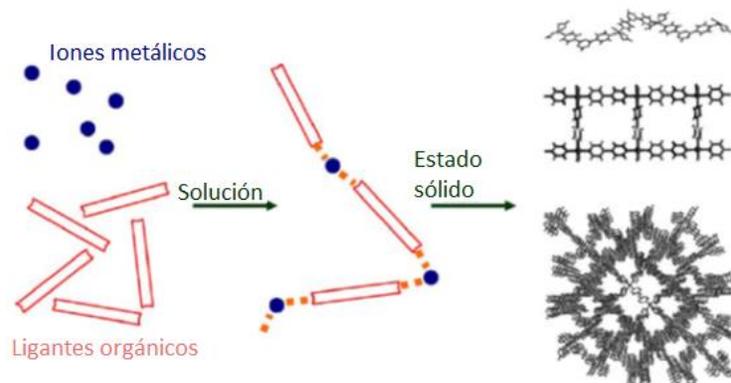


Figura 3.2 Construcción de redes metal-orgánicas a partir de iones metálicos y ligantes orgánicos.³³

Por ejemplo, en la serie de redes metal-orgánicas sintetizadas por el grupo de Omar Yaghi llamadas IRMOF-n (por “isoreticular MOF”), es posible obtener un serie de redes metal-orgánicas con la misma geometría, pero con diferentes tamaños de poro y grupos funcionales dependiendo del ligante utilizado en la síntesis³⁴ (figura 3.3). En esta serie de redes metal-orgánicas solamente uno de los tectones (el ligante orgánico) es modificado. En las redes IRMOF-1 a IRMOF-7 se preserva (en términos prácticos) la distancia entre los nodos de la red, conformados por unidades de hexacarboxilato de (μ -oxo) tetrazinc^v. El cambio en estas 7 redes son los grupos funcionales que penden de los ligantes orgánicos. A este tipo de grupos funcionales se les suele llamar *decorado*. En las redes metal-orgánicas IRMOF-8 a IRMOF-16 la distancia entre las unidades de hexacarboxilato de (μ -oxo) tetrazinc es modificada mediante el uso de ligantes orgánicos con distintos tamaños. En estos ejemplos resulta importante notar la relación que existe entre la selección de tectones y tanto la estructura como el decorado de las redes metal-orgánicas.

^v Esta clase de estructuras y otras similares se suelen describir como unidades estructurales secundarias y serán explicadas posteriormente.

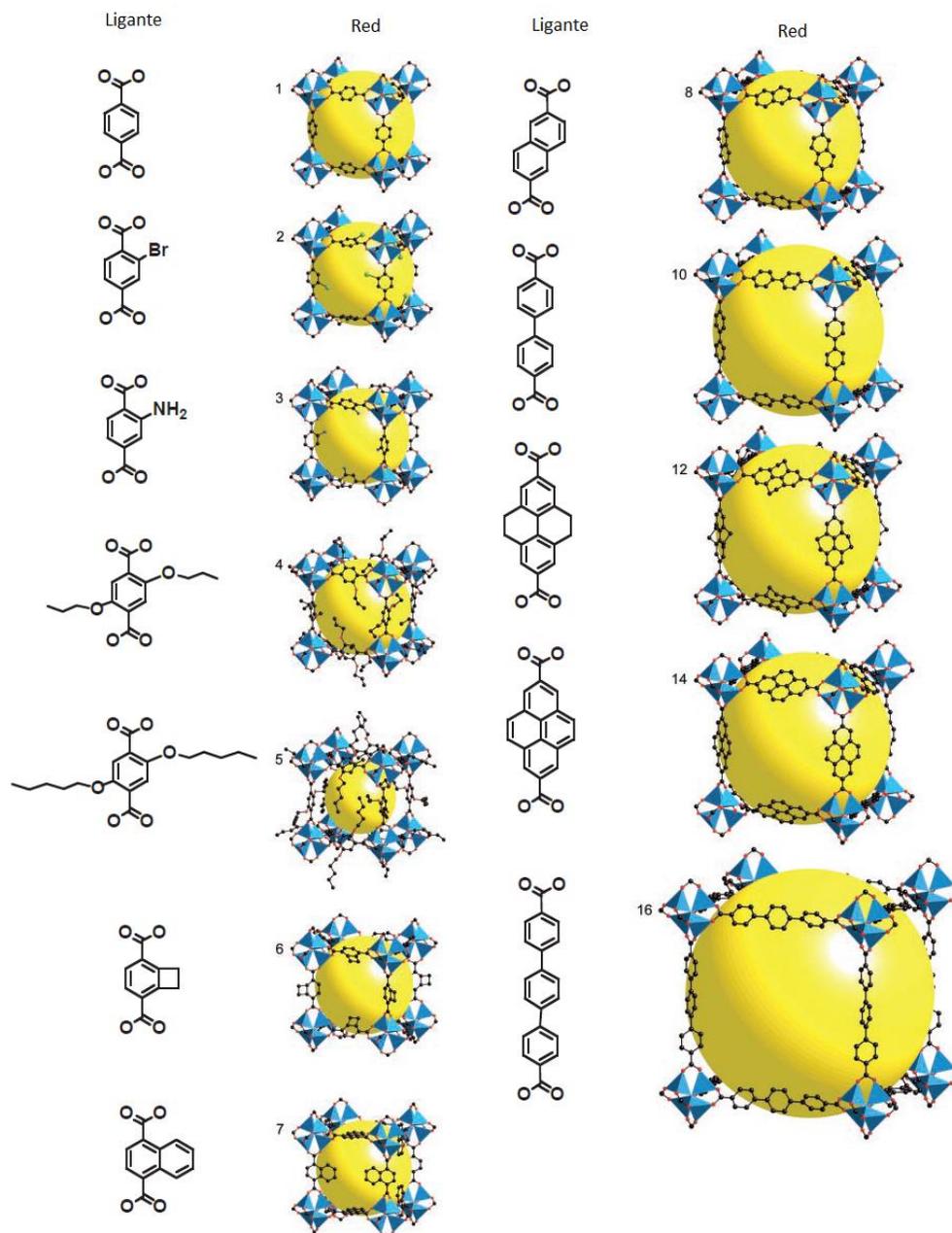


Figura 3.3 Redes metal-orgánicas de la serie IRMOF-n y su relación con el ligante utilizado en su síntesis.^{vi} El número que acompaña a cada red metal-orgánica corresponde al número de la serie IRMOF-n que se les asocia.³⁴

Frecuentemente se diferencian dos clases de tectones: *enlazantes* y *conectores*.^{35,36} Los conectores son los iones metálicos y cúmulos metálicos, mientras que los enlazantes son los ligantes orgánicos que interconectan a los conectores. Cada tectón tiene un número de sitios funcionales que le permite formar enlaces de coordinación. Dependiendo de la geometría y el número de sitios funcionales de cada uno de ellos se forman redes metal-

^{vi} Nótese que IRMOF-1 es la misma sustancia que MOF-5, presentada anteriormente.

orgánicas con diferentes topologías^{vii}. En la figura 3.4 se esquematizan las geometrías que los tectones pueden adoptar dependiendo del número de sitios funcionales.

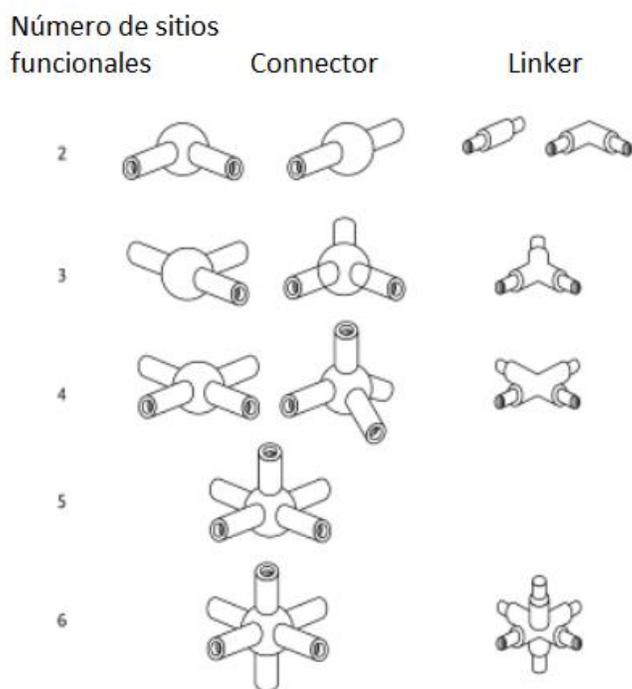


Figura 3.4 Geometrías que los tectones pueden tomar dependiendo del número de sitios funcionales de cada uno de ellos.³⁵

3.2. Ligantes orgánicos como *enlazantes*.

Una de las formas en las que se recomienda clasificar a las redes metal-orgánicas es de acuerdo con su topología, su porosidad y los grupos ligantes de las unidades orgánicas que los constituyen.³¹ En la literatura se suelen identificar los ligantes de las redes metal-orgánicas de acuerdo a su carga. En la figura 3.5 se muestra una lista con los ligantes más comunes.^{33,36} Puede notarse que cada ligante tiene más de un grupo quelante y que difícilmente todos los grupos quelantes de un ligante podrían enlazarse al mismo átomo metálico.

^{vii} En el ámbito de las redes metal-orgánicas, *topología* significa la estructura innata de la red asociada a la estructura cristalina. Fuera de este contexto, *topología* es una rama de las matemáticas.³⁷

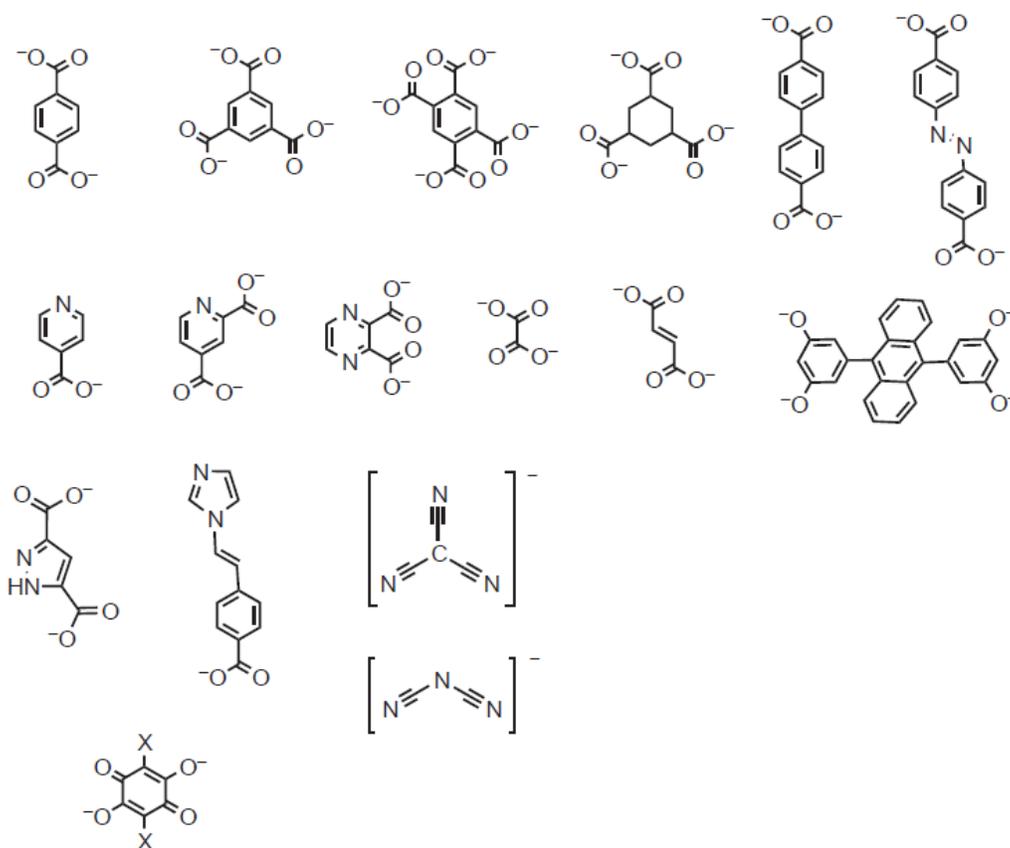


Figura 3.5. Ligantes comunes en la síntesis de redes metal-orgánicas.^{33,36}

En la concepción tradicional de un compuesto metálico, hay únicamente un centro metálico, pero si los grupos coordinantes de un ligante se encuentran enlazados a distintos átomos metálicos, las posibilidades estructurales se diversifican y complejizan permitiendo nuevos fenómenos y aplicaciones. Una posibilidad, estructuralmente hablando, consiste en la formación de una especie química en la que los átomos metálicos y los ligantes se conectan entre sí formando una molécula compleja, cuyo tamaño está restringido por efectos de la geometría del ligante y de los sitios de coordinación de los átomos metálicos. A los ligantes de esta clase se les llama *convergentes*. Si los ligantes, contrariamente, no imponen restricciones al tamaño de la molécula resultante, de tal forma que ésta podría tener cualquier tamaño concebible, se les denomina ligantes *divergentes* y llevan a la otra posibilidad estructural de compuestos de coordinación sin átomos centrales: forman polímeros de coordinación.³² La figura 3.6 es una representación gráfica de ambas posibilidades estructurales y de su relación con la geometría del ligante. Algunos ligantes como el ión ciclohexan-1,4-dicarboxilato pueden, no obstante, comportarse como ligantes convergentes

y divergentes, razón por la cual esta clasificación debe abordarse con las reservas pertinentes.³²

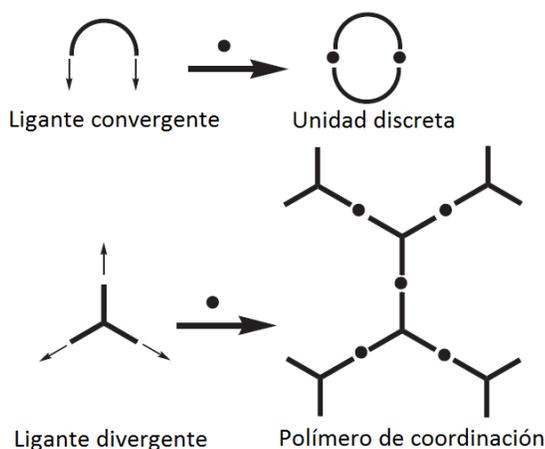


Figura 3.6 Comparación entre una unidad discreta y un polímero de coordinación, así como su relación con la geometría del ligante.³²

De acuerdo con S. Kitagawa y S. Noro,³⁶ la pirazina y la 4,4'-bipiridina son los ligantes neutrales más conocidos, las moléculas con 2, 3, 4 y 6 grupos carboxilato son los ligantes aniónicos más representativos y el uso de ligantes catiónicos es muy escaso. En muchas redes metal-orgánicas, los átomos metálicos que fungen como tectones no contienen sitios de coordinación disponibles, pues éstos están comprometidos en los enlaces de coordinación con los ligantes orgánicos de la estructura. Para aplicaciones catalíticas y para captura de gases, es muy conveniente tener sitios metálicos accesibles para las moléculas que se hospedan en ellos. Existen ligantes orgánicos que contienen átomos metálicos pendientes. A esta clase de ligantes se les suele llamar *metaloligantes*. Las principales ventajas del uso de esta clase de ligantes residen en la facilidad con la que pueden introducirse sitios metálicos accesibles en una red metal-orgánica.

3.3. Metales de transición y lantánidos como *conectores*.

Los iones de los metales de transición son frecuentemente utilizados como *conectores* versátiles en la construcción de polímeros de coordinación. Dependiendo del metal y de su valencia, se pueden obtener varias geometrías de coordinación como se muestra en la figura 3.7.³⁶

Existe un gran número de redes metal-orgánicas con metales lantanoideos y ligantes polidentados como sulfóxidos, carboxilatos, nitrilos, pirolidonas y lactamas.³² Los altos números de coordinación (normalmente entre 7 y 10) encontrados en redes metal-orgánicas a base de iones de lantánidos los hacen atractivos para el descubrimiento de redes topológicas inusuales. Adicionalmente, los sitios de coordinación vacantes en los iones lantánidos pueden ser generados mediante la remoción de moléculas de disolvente coordinadas. Los sitios metálicos expuestos tienen un papel importante en muchas de las aplicaciones de las redes metal-orgánicas.^{viii} Además, los iones de lantánidos tienen potencial utilidad como materiales luminiscentes y sensores.³²

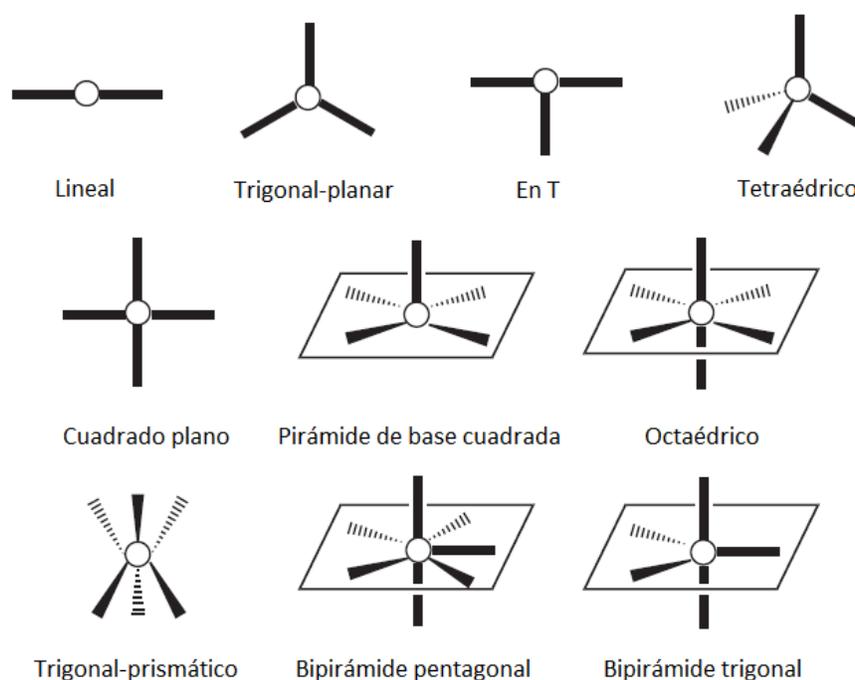


Figura 3.7 Geometrías comunes en los iones de metales de transición.

3.4. Unidades estructurales secundarias (SBU) como *conectores*.

Los *enlazantes* multidentados como los carboxilatos suelen generar redes metal-orgánicas rígidas debido a su habilidad para agregar iones metálicos en unidades polinucleares. Estas unidades polinucleares que contienen metales suelen ser concebidas en la red metal-orgánica como unidades estructurales secundarias (o SBU, por las siglas en inglés de *Secondary Bulding Unit*). Pese a que algunos autores suelen incluir el término SBU a todas las unidades

^{viii} Esto se explica posteriormente.

polinucleares (también de los ligantes orgánicos),³⁷ su uso más frecuente se orienta a las unidades polinucleares que contienen a los metales que funcionan como conectores.^{33,36} M. O’Keffee y O. Yaghi reportaron la forma recomendada para describir las redes metal-orgánicas, en la que se hace especial énfasis en las unidades estructurales secundarias. En las figuras 3.8 y 3.9 se muestran las SBU simétricas más frecuentemente encontradas en las redes metal-orgánicas. En 2009 O. Yaghi, M. O’Keffee, y colaboradores reportaron 131 unidades estructurales secundarias que pueden estar presentes en las redes metal-orgánicas³⁸.

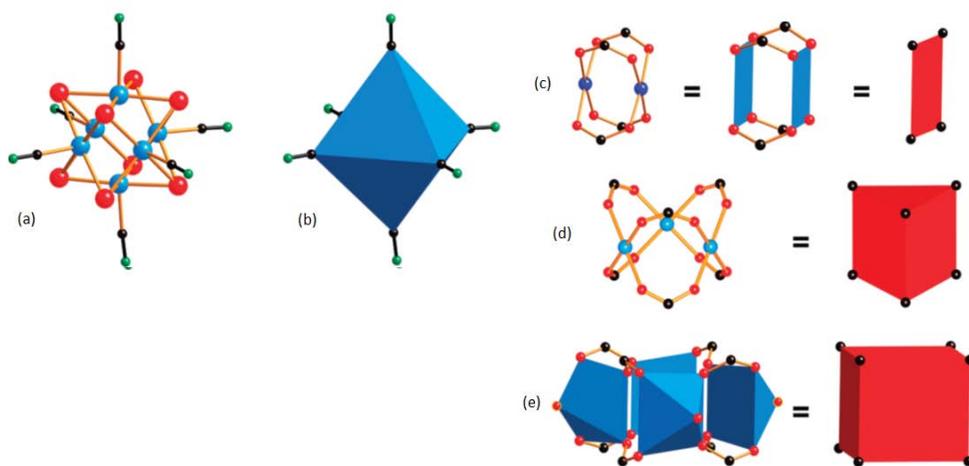


Figura 3.8 (a) Unidad polinuclear donde cada átomo es mostrado explícitamente. A su lado, la imagen. (b) muestra la misma unidad polinuclear en un estilo poligonal. (c) - (e) Comparación entre las unidades polinucleares y su representación con polígonos.³⁷

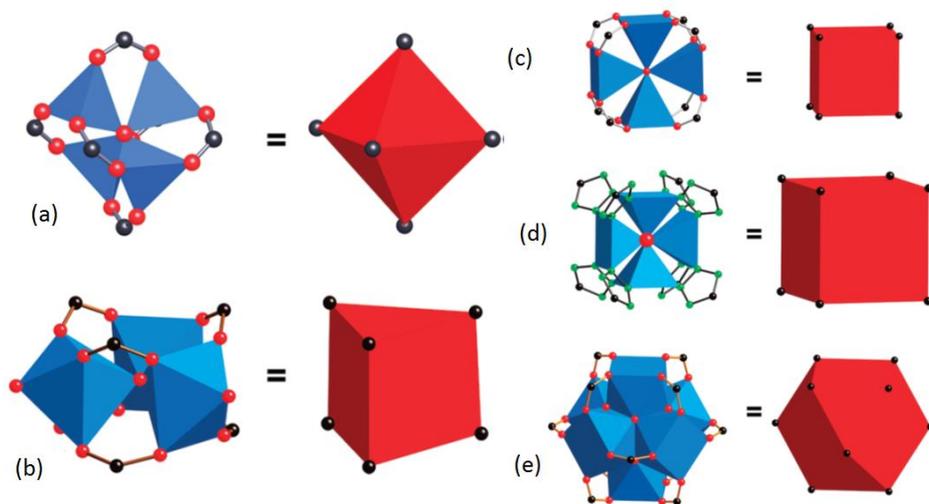


Figura 3.9 (a) - (e) Unidades estructurales secundarias con átomos en forma explícita y en su representación con polígonos.³⁷

Es pertinente mencionar que los SBU pueden variar tanto en su geometría y número de átomos metálicos como en el número de puntos de extensión.^{ix} Por ejemplo, al comparar las imágenes (a) y (b) de la figura 3.8 con la imagen (a) de la figura 3.9, se puede notar que el número de puntos de extensión, así como la geometría de la SBU son iguales; no obstante, en el primer caso, los átomos metálicos poseen una estructura piramidal de base cuadrada, y en el segundo, una tetraédrica. En la imagen (e) de la figura 3.8 y en las imágenes (c) y (d) de la figura 3.9, las SBU tienen 8 puntos de extensión y sus geometrías son similares. Sus dimensiones, sin embargo, son considerablemente distintas.

La mayor parte de los estudios estructurales y de adsorción de gases en las redes metal-orgánicas se han realizado con materiales que contienen unidades estructurales secundarias discretas; no obstante, la química análoga que involucra unidades estructurales secundarias periódicas en una dirección continua inexplorada en gran medida. En esta clase de redes metal-orgánicas, las SBUs inorgánicas suelen ser paralelas y estar conectadas por ligantes orgánicos, lo cual lleva a la formación de canales dentro de la estructura.

Un ejemplo de una red metal-orgánica con una SBU periódica es el material NOTT-300 sintetizado por el grupo de M. Schröder.³⁹ La estructura de este material se muestra en la figura 3.10.

^{ix} *Punto de extensión* es el sitio donde se enlaza cada ligante orgánico. Suele ser mostrado como el primer átomo de carbono del ligante orgánico.

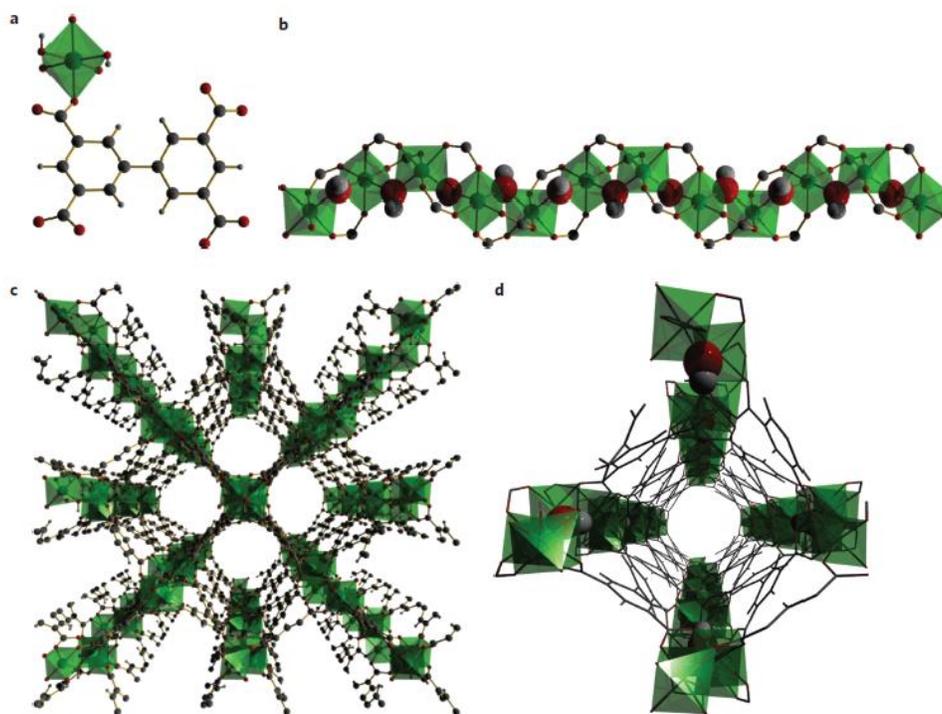


Figura 3.10 Estructura del material NOTT-300.³⁹ (a) Ligante orgánico enlazado a un átomo de zinc, el cual se encuentra a su vez enlazado a 6 átomos de oxígeno formando una estructura octaédrica. (b) SBU en forma de pilar en el material NOTT-300. (c) Estructura del material en forma periódica. (d) Canal en el material NOTT-300.

Las redes metal-orgánicas con esta clase de unidades estructurales secundarias difícilmente presentan interpenetración.⁴⁰ Un fenómeno interesante en las redes metal-orgánicas que contienen esta clase de unidades estructurales es que suelen presentar cierta flexibilidad, lo cual lleva a que el tamaño de los canales en el material pueda cambiar dependiendo de la presión a la que estén sometidos.^{41,42}

4. Captura de CO₂ en las redes metal-orgánicas.

Snurr y colaboradores analizaron el efecto de las interacciones CO₂-CO₂ sobre la forma de las isothermas de adsorción de CO₂ en redes metal-orgánicas y en la aparición de puntos de inflexión en éstas.⁴³ Independientemente de la heterogeneidad de los sitios de anclaje, ningún material puede presentar un punto de inflexión si la captura de CO₂ ocurre únicamente a través de la interacción CO₂-superficie y si la superficie se mantiene constante. Frecuentemente las isothermas de adsorción de CO₂ en redes metal-orgánicas muestran puntos de inflexión que tradicionalmente se asocian a cambios en la estructura del material. La importancia del trabajo de Snurr y colaboradores reside en la demostración de que estos puntos de inflexión se pueden deber a interacciones CO₂-CO₂, y no únicamente a cambios en la estructura de la red metal-orgánica en cuestión. Además de esto, mostraron que conforme el tamaño del poro en una red metal-orgánica aumenta, la densidad de CO₂ dentro de los poros se asemeja más a aquella esperada en el CO₂ puro. Téngase en consideración que el súbito aumento en la densidad CO₂ en bulto se debe a la condensación de éste, y en última instancia, a interacciones CO₂-CO₂.

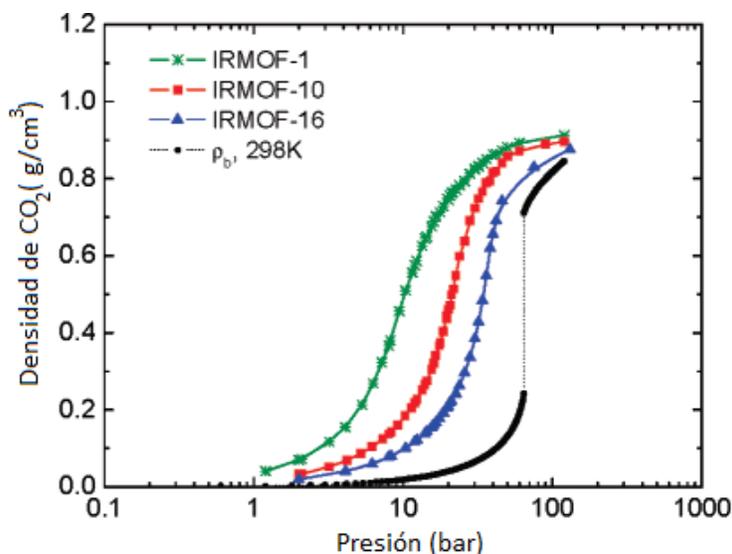


Figura 4.1 Densidad de CO₂ en una red metal-orgánica como función de la presión.⁴³ La estructura de las redes IRMOF-1, IRMOF-10 e IRMOF-16 se encuentran en la sección 3.1, figura 3.3. IRMOF-1 tiene el tamaño de poro más pequeño, seguido de IRMOF-10 y, finalmente IRMOF-16.

En la terminología de la IUPAC, el *punto B* corresponde a la presión parcial a partir de la cual inicia una sección prácticamente lineal en la isoterma de adsorción, y frecuentemente se considera que a partir de este punto inicia la formación de multicapas.⁴⁴

Comúnmente los materiales microporosos, como la mayoría de las redes metal-orgánicas, presentan isothermas tipo I (véase apéndice 2), en las cuales no se puede apreciar un punto de inflexión o un punto B.⁴⁴ Las isothermas de tipo IV tienen una forma similar a las isothermas de tipo I a bajas presiones, pero a diferencia de las isothermas de tipo I, muestran un punto B y un punto de inflexión conforme la presión aumenta.⁴⁴ Las isothermas tipo IV son frecuentes en materiales mesoporosos y la diferencia en la forma de las isothermas se asocia al proceso de condensación capilar.⁴⁴ En el trabajo de Snurr y colaboradores se refleja el progreso paulatino de isothermas tipo I a tipo IV conforme el tamaño de poro aumenta en una serie isoreticular de redes metal-orgánicas.

Las redes metal-orgánicas varían en porosidad y decorado interno, como se menciona posteriormente en esta sección. Por lo tanto, se espera que en diferentes redes metal-orgánicas difiera la posición del punto B. La realización de una isoterma de adsorción de CO₂ en una red metal-orgánica ayudaría a elucidar la presión crítica a partir de la cual interacciones CO₂-CO₂ contribuyen predominantemente al proceso de captura de CO₂. De los materiales analizados por el grupo de Snurr y colaboradores, aquél con poros de tamaño más similar a los del NOTT-400 es la red metal-orgánica IRMOF-1 (o MOF-5).⁴³ El punto de inflexión en la isoterma de adsorción de este material a temperatura ambiente se encuentra a presiones cercanas a 10 bares. En otras palabras, se espera que la captura de CO₂ dentro de los poros sea gobernada por las interacciones CO₂-CO₂ cuando la presión parcial de CO₂ es diez veces mayor a la presión atmosférica. En los experimentos realizados para esta tesis, la presión es igual a la presión atmosférica en la Ciudad de México y la temperatura siempre es superior a la temperatura ambiente (véase el capítulo correspondiente a la metodología). Por este motivo, no es de esperarse que las interacciones CO₂-CO₂ contribuyan apreciablemente en el proceso de captura de CO₂.

El modelo de Langmuir contempla que la adsorción ocurre debido a la interacción entre las moléculas de sustrato y la superficie del material, ignorando las interacciones entre moléculas de sustrato y asumiendo que todas las moléculas de sustrato situadas sobre la superficie interaccionan con ésta con la misma energía,⁴⁵ como se muestra en la figura 4.2. Si bien, el modelo de Langmuir corresponde a un caso ideal, el desarrollo experimental de

esta investigación carece de los factores que llevan a desviaciones apreciables del modelo (como bajas temperaturas, altas presiones o cambios estructurales del material).^x

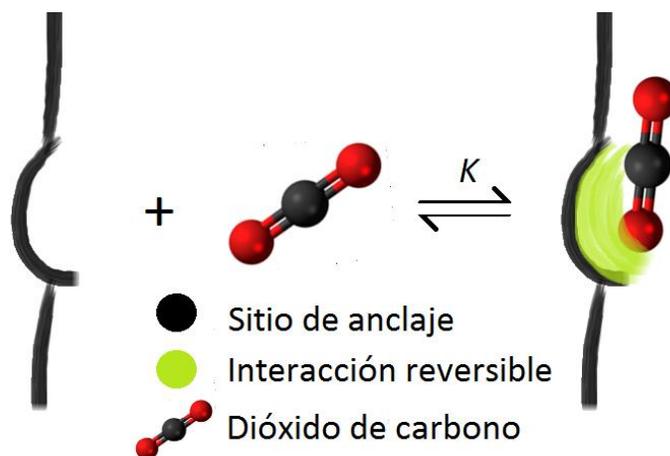


Figura 4.2 Proceso de adsorción en el modelo de Langmuir. K es la constante de asociación de CO_2 sobre el sitio de anclaje.

Se mencionó previamente (sección 2), que la desorción de CO_2 de los sorbentes sólidos se puede lograr mediante las técnicas TSA (*Temperature Swing Adsorption*), PSA (*Pressure Swing Adsorption*), VSA (*Vacuum Swing Adsorption*) o combinaciones de éstas. Si bien, existen investigaciones acerca de los fenómenos de adsorción de CO_2 en redes metal-orgánicas a altas presiones (las cuales se relacionan con la captura y desorción de CO_2 mediante PSA), por las razones mencionadas solamente se analizarán y discutirán los fenómenos de adsorción a presión atmosférica (VSA), utilizando el modelo de Langmuir como modelo fenomenológico.

4.1. Superficie interna.

Las redes metal-orgánicas varían mucho en términos del decorado interno, y en consecuencia, en el número de sitios de anclaje y su energía de asociación con las moléculas de CO_2 . Por ejemplo, al comparar las características de las redes metal-orgánicas MIL-100(Fe),^{46,47} HKUST-1⁴⁸ y NOTT-401,⁴⁹ se pueden apreciar notorias diferencias. El material MIL-100(Fe) está conformado por unidades estructurales secundarias trimetálicas de hierro y carboxilatos interconectadas por moléculas de bencentricarboxilato. La mayor parte del área interna de este material es hidrofóbica, contiene sitios metálicos expuestos y la estructura

^x En la estructura de NOTT-400 solamente existe un sitio de anclaje (como se describe en la sección 8 y en el apéndice 3).

es mesoporosa. El material HKUST-1 está formado por unidades estructurales secundarias de cobre con forma de rueda de paletas^{xi} intercontadas por moléculas de bencentricarboxilato, tiene un diámetro de poro de aproximadamente 1 nm y, al igual que la red metal-orgánica MIL-100 (Fe), tiene sitios metálicos expuestos. El material NOTT-401 está compuesto SBU en forma de pilares interconectados por ligantes de tiofen-2,5-dicarboxilato, el cual posee funcionalidades hidrofílicas a diferencia del ligante bencentricarboxilato. En este caso el tamaño de poro es pequeño, y a diferencia de los materiales MIL-100 (Fe) y HKUST-1, no tiene sitios metálicos expuestos. Las características de estos materiales se comparan en la tabla 4.1.

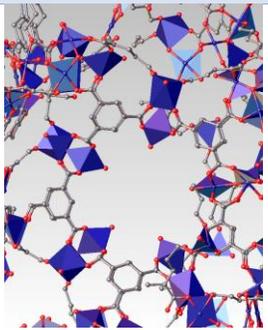
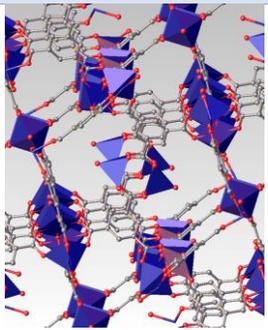
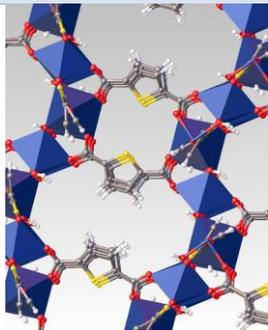
Red metal-orgánica	MIL-100 (Fe)	HKUST-1	NOTT-401
Sitios metálicos expuestos.	Sí	Sí	No
Hidrofiliidad de los ligantes.	Hidrofóbico	Hidrofóbico	Hidrofílico
Tamaño de poro	1.9 a 2.4 nm	1 nm	0.63 nm
Imagen			

Tabla 4.1 Comparación entre el tamaño de poro y el decorado interno de las redes metal-orgánicas MIL-100(Fe), HKUST-1 y NOTT-401.^{46,48,49}

Las diferencias en la porosidad y en el decorado interno de las redes metal-orgánicas tienen grandes consecuencias en la capacidad de adsorción de CO₂. Por esta razón, pese a que la medición del área superficial sea uno de los análisis de escrutinio de redes metal-orgánicas sintetizadas por primera vez (sección 12), ésta falla como predictor directo de la capacidad de captura de CO₂ a presión atmosférica. En la figura 4.3 se muestra la relación que existe entre área superficial^{xii} y la captura de CO₂ en diversas redes metal-orgánicas a

^{xi} Del término en inglés: *Paddle wheel*.

^{xii} Considérense las limitaciones de los modelos de Langmuir y BET en la determinación del área superficial en el micro-poro descritas en la sección 12.1.2.

presión atmosférica.^{xiii} Puede notarse que por encima de aproximadamente 600 m²/g, una mayor área superficial no conlleva necesariamente a un aumento en la capacidad de captura de CO₂. Claramente, un elevado número de sitios de anclaje requiere de una gran área superficial del material. Una gran área superficial, no obstante, no implica necesariamente un mayor número de sitios de anclaje ni una mayor afinidad de los sitios de anclaje para el CO₂.

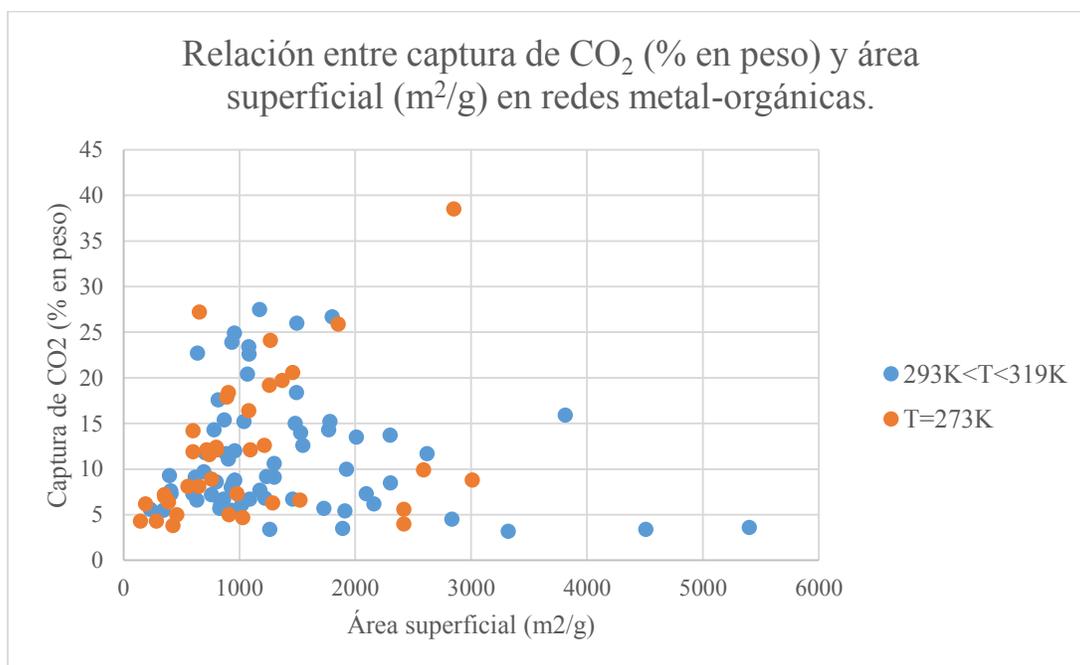


Figura 4.3 Capacidad de captura de CO₂ en redes metal-orgánicas a presión atmosférica.

4.2. Entalpía de adsorción.

De acuerdo con el modelo de Langmuir, un mayor número de sitios de anclaje materiales con la misma afinidad hacia CO₂, lleva a un aumento en la capacidad de adsorción de CO₂. Es decir, en dos redes metal-orgánicas con la misma fracción de sitios de anclaje ocupados por CO₂, aquella con mayor número de sitios tendrá la mayor capacidad. Asimismo, la capacidad aumentará ante una mayor afinidad hacia el CO₂ en redes con el mismo número de sitios de anclaje. Este concepto, aunado a la búsqueda de redes metal-orgánicas con mayor selectividad hacia el dióxido de carbono sobre los otros gases presentes en los gases exhaustos, ha llevado a investigaciones en torno al efecto de la funcionalización

^{xiii} La información fue tomada de la referencia [5]. El área superficial reportada se determinó principalmente mediante el modelo BET. Únicamente en el 11% de los casos se utilizó el área superficial de acuerdo con el modelo de Langmuir ante la inexistencia de datos correspondientes al modelo BET.

de la superficie interna de las redes metal-orgánicas.^{xiv} En términos generales, es posible concebir la captura de gases en una red metal-orgánica como una extracción en fase sólida, y bajo tal principio, las energías de interacción entre superficie y sustrato en ambos casos habrían de ser similares. En la tabla 4.2, se muestran las energías de interacción usadas en la extracción en fase sólida.^{xv}

Interacción	Energía (kJ/mol)
Dispersiva (dipolo instantáneo- dipolo inducido)	5- 20
Dipolo- dipolo inducido	8- 25
Dipolo- dipolo	25- 40
Puente de hidrógeno	25- 40
Iónica	250- 1050
Covalente	670- 3360

Tabla 4.2 Energías de interacción consideradas en extracción en fase sólida.⁵⁰

El decorado intencional de la superficie de los poros en las redes metal-orgánicas es la principal técnica para ajustar la entalpía de adsorción de CO₂, existiendo varias redes metal-orgánicas decoradas con determinados grupos funcionales polarizantes (amino, hidroxilo, nitro, ciano, tio y haluros) o cuya unidad estructural secundaria inorgánica (véase sección 3) contiene sitios metálicos expuestos. En la tabla 4.3 se muestra la polaridad de algunos grupos funcionales.

^{xiv} Una descripción detallada de esto puede encontrarse en la referencia [5]. En este documento solamente se revisarán dos ejemplos.^{47,52}

^{xv} La interacción dipolo- cuadrupolo deberá ubicarse entre las interacciones dipolo- dipolo inducido y dipolo- dipolo.

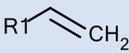
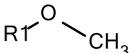
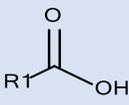
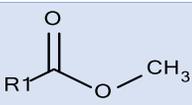
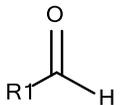
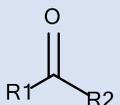
	Grupo	Momento dipolar (D)
	Alqueno	0.4
	Éter metílico	1.3
	Amino	1.4
	Alcohol	1.7
	Ácido carboxílico	1.7
	Cloruro	1.8
	Ester metílico	1.9
	Aldehído	2.5
	Cetona	2.7
	Nitrilo	3.6

Tabla 4.3 Momento dipolar en algunos grupos funcionales.⁵¹

Por ejemplo, la red metal-orgánica Cu-BTTri-mmen contiene grupos funcionales amino (figura 4.4 A), que por la energética interacción entre estos grupos funcionales y las moléculas de CO₂, tiene una entalpía de adsorción de -96 kJ/mol.⁵² La red metal-orgánica MIL-100(Cr) contiene sitios metálicos expuestos (figura 4.4 b), y debido a la interacción entre las moléculas de CO₂ con los sitios metálicos expuestos en este material, la entalpía de adsorción de CO₂ es -62 kJ/mol.⁴⁷

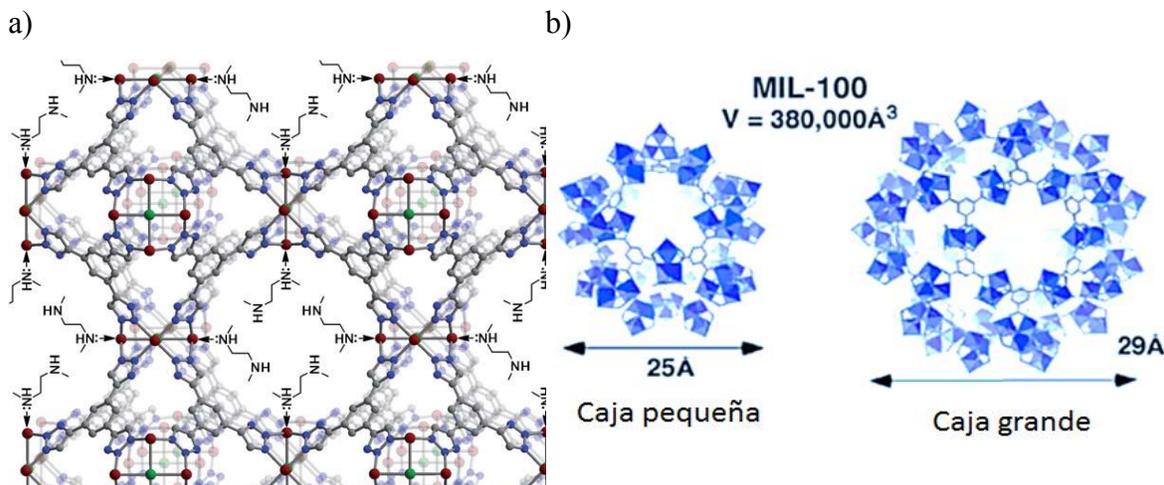


Figura 4.4 a) Estructura de la red metal-orgánica Cu-BTtri-mmen. a) Estructura de la red metal-orgánica MIL-100(Cr).⁴⁷

La constante de asociación (o de afinidad) se relaciona con el calor isostérico de adsorción de cobertura cero de la siguiente forma:

- En un proceso a presión constante, como en la adsorción y desorción de CO₂ sobre un sólido, la entalpía de reacción es igual al calor de reacción:^{53xvi}

$$\Delta H = Q_p \quad (4.1)$$

- La entalpía de una reacción se relaciona con la energía libre de Gibbs de acuerdo con la ecuación 4.2:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.2)$$

- Ésta a su vez se relaciona con la constante de equilibrio de acuerdo con la siguiente ecuación:⁵³

$$\Delta G = -RT \ln K_p \quad (4.3)$$

- Al reordenar las ecuaciones 4.1, 4.2 y 4.3, se obtiene lo siguiente:

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (4.4)$$

$$K_p = e^{-\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}} = e^{-\frac{Q}{RT} + \frac{\Delta S}{R}} \quad (4.5)$$

^{xvi} Es común encontrar expresado que $\Delta H = -Q_p$.⁵ Independientemente del signo asociado a Q_p (positivo o negativo), la entalpía de la reacción de asociación debe tener un valor negativo. De otra forma (si la reacción de asociación no fuera exotérmica), no habría una contraparte al aporte entrópico a la energía libre de Gibbs.

El valor de K_p puede ser introducido en la ecuación correspondiente a la isoterma de Langmuir (ecuación 12.3 en el apéndice 2). La capacidad de captura de CO_2 es quizá el parámetro de desempeño en la separación de CO_2 más reportado en las redes metal-orgánicas. Si bien, una gran entalpía de adsorción está relacionada con una mayor capacidad de captura de CO_2 (a partir de las ecuaciones 4.4 y 4.5), conforme ésta aumenta, también aumenta la dificultad para desorber el CO_2 y recuperar el material.¹⁰

Yildirim y colaboradores analizaron el efecto de la entalpía de adsorción sobre el desempeño de la captura de CO_2 en condiciones de postcombustión. En un escenario real, la capacidad de captura neta de CO_2 de una red metal-orgánica no es igual a la cantidad adsorbida de CO_2 , sino la cantidad de CO_2 adsorbida bajo las condiciones de captura menos la cantidad adsorbida bajo las condiciones de desorción (figura 4.5).

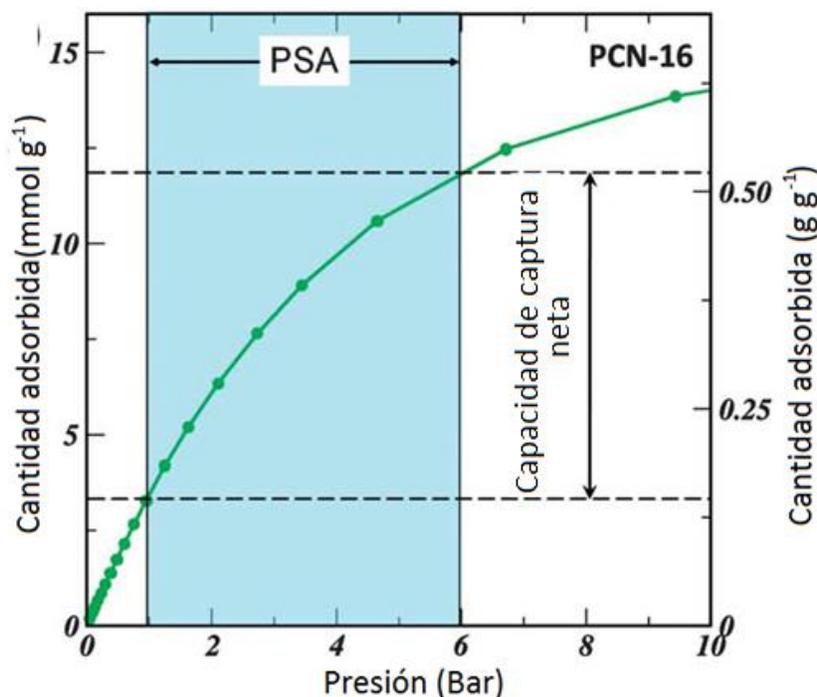


Figura 4.5 Capacidad de captura neta de una red metal-orgánica (PCN-16) mediante la técnica PSA.

En condiciones óptimas, la diferencia entre la ocupación de los sitios de anclaje bajo condiciones de adsorción (θ_{ads}) y desorción (θ_{des}) debe ser máxima. Esta relación define al valor óptimo de K_p :

$$K_{p,opt} = \arg \max_K (\theta_{ads} - \theta_{des}) \quad (4.6)$$

Se puede demostrar que, de acuerdo al modelo de Langmuir, a temperatura constante $K_{P,opt}$ obedece a la siguiente ecuación:

$$K_{P,opt} = \frac{P_0}{\sqrt{P_{ads} \cdot P_{des}}} \quad (4.7)$$

Aquí, P_0 es igual a una atmósfera de presión. Esto significa que la constante de asociación óptima depende de la técnica de capturas de CO_2 utilizada (VSA o PSA). Las presiones de adsorción y desorción utilizadas en cada una de las técnicas se muestran en la tabla 4.4.¹⁰

Técnica	P_{ads}	P_{des}
PSA	6 bar	1 bar
VSA	1.5 bar	0.05 bar

Tabla 4.4 Presiones de adsorción y desorción en las técnicas PSA y VSA

Combinando las ecuaciones 4.5 y 4.7, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\ln K_{P,opt} = -\frac{\Delta H_{opt}}{RT} + \frac{\Delta S_{ads}}{R} = \ln \left(\frac{P_0}{\sqrt{P_{ads} \cdot P_{des}}} \right) \quad (4.8)$$

Por lo tanto:¹⁰

$$\Delta H_{opt} = -RT \ln \left(\frac{P_0}{\sqrt{P_{ads} \cdot P_{des}}} \right) + T \Delta S_{ads} \quad (4.9)$$

$$\Delta H_{opt} = T \Delta S_{ads} + \frac{RT}{2} \ln \left(\frac{P_{ads} \cdot P_{des}}{P_0^2} \right) \quad (4.10)$$

Yildirim y colaboradores consideraron que la entropía de adsorción es aproximadamente igual a -80 J/molK .^{xvii} Mediante este planteamiento estimaron los siguientes valores de ΔH_{opt} :

Técnica	CO_2 puro	Gas exhausto con 20% de CO_2
PSA	-22 kJ mol^{-1}	-26 kJ mol^{-1}
VSA	-28 kJ mol^{-1}	-31 kJ mol^{-1}

Tabla 4.5 Entalpías de adsorción óptimas según técnica de adsorción/desorción y composición del gas.¹⁰

^{xvii} Los autores consideran que éste es un valor representativo de la entropía de adsorción en materiales microporosos, pues los valores comúnmente se encuentran entre -65 y -100 J/molK .

En la referencia [5] puede consultarse una lista con los valores de entalpía de adsorción de distintas redes metal-orgánicas. Claramente, las redes metal-orgánicas con mayores entalpías de adsorción están decoradas con grupos polarizantes.

4.3. Selectividad.

El nitrógeno y el dióxido de carbono (los dos componentes más importantes de los gases de postcombustión) tienen un momento dipolar promedio igual a cero, por lo que diferencia en energía de asociación depende de su polarizabilidad y momento cuadrupolar (tabla 4.6). Ambos factores favorecen la selectividad de CO₂ sobre N₂. Entre mayor momento dipolar tengan los sitios de anclaje de la red metal-orgánica, mayores son las interacciones dipolo-dipolo inducido y dipolo-cuadrupolo. Por esta razón, las redes metal-orgánicas con sitios metálicos expuestos o decorados internamente con grupos polarizantes presentan una mayor selectividad hacia el CO₂ sobre el nitrógeno.⁵ Desde esta perspectiva es comprensible que exista una relación entre la entalpía de adsorción y la selectividad hacia el CO₂.

Molécula	Diámetro cinético (Å)	Polarizabilidad (10⁻²⁵ cm³)	Momento dipolar (10⁻¹⁹ esu⁻¹ cm⁻¹)	Momento cuadrupolar (10⁻²⁷ esu⁻¹ cm⁻¹)
H₂	2.89	8.04	0	6.62
N₂	3.64	17.4	0	15.2
O₂	3.46	15.8	0	3.9
CO	3.76	19.5	1.10	25.0
NO	3.49	17.0	1.59	-
H₂O	2.65	14.5	18.5	-
H₂S	3.60	37.8	9.78	-
CO₂	3.30	29.1	0	43.0
NO₂	-	30.2	0	-

Tabla 4.6 Diámetros, polarizabilidades y momentos dipolares y cuadrupolares de sustancias presentes en los gases de exhausto.⁵

Desafortunadamente, los materiales más afines al dióxido de carbono, es decir aquellos cuyos sitios de anclaje contienen grupos funcionales polarizantes, son también muy afines a otros componentes de los gases de postcombustión, como el ácido sulfhídrico o el agua, que poseen un momento dipolar diferente de cero. Para las aplicaciones industriales de las redes metal-orgánicas no solamente se requiere optimizarlas para un conjunto de presiones y temperaturas, sino también para soportar o discriminar las impurezas típicas de los gases de exhausto, como el agua.

5. Efecto del agua sobre las redes metal-orgánicas.

Aunque el principal reto en la captura de CO₂ en condiciones de postcombustión es la separación de CO₂ y N₂, el estudio detallado de las redes metal-orgánicas debe tomar en cuenta el hecho que, como se muestra en la sección 2, los gases de combustión contienen cantidades considerables de agua. Aunque es posible secar parcialmente los gases de combustión, secarlos completamente antes de la extracción de CO₂ en una escala tan grande es muy costoso y difícilmente viable.⁵⁴ En otras palabras, se espera que el desempeño de las redes metal-orgánicas en condiciones reales de postcombustión no dependa únicamente de su capacidad y selectividad hacia el CO₂, sino también de su estabilidad ante la temperatura y la humedad.

Un ejemplo emblemático del efecto negativo del agua sobre las redes metal-orgánicas corresponde al material Mg-MOF-74, también llamado CPO-27(Mg) o MgDOBDC, el cual es la red metal-orgánica con mayor capacidad de adsorción de CO₂ a presión y temperatura ambientales (5.9-6.25 mmol/g).^{5,55-58} Este material está constituido por iones de Mg(II) conectados por el ligante ácido 2,5-dihidroxitereftálico (figura 5.1a), formando SBUs periódicas en una dirección interconectadas por el ligante orgánico en un arreglo hexagonal como se muestra en la figura 5.1b.⁵⁵ En este material hay una gran cantidad de sitios metálicos expuestos situados en las SBU, los cuales le confieren un gran número de sitios de anclaje polarizantes. El calor isostérico de adsorción de CO₂ de Mg-MOF-74 es de 39-47 kJ/mol,^{5,55,58-60} el cual es superior al valor óptimo tanto para la captura de CO₂ tanto mediante la técnica PSA, como VSA; sin embargo, por el alto número de sitios de anclaje de este material, su desempeño en la captura de CO₂ mediante VSA es sobresaliente.¹⁰

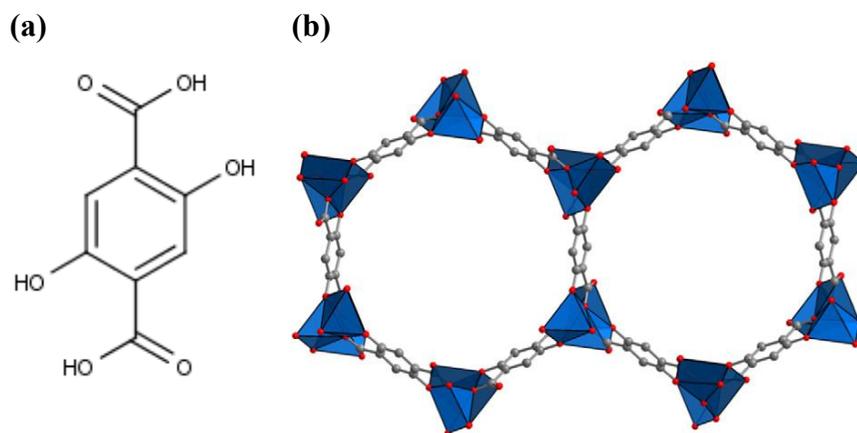


Figura 5.1 Ligante (a) y estructura (b) de la red metal-orgánica MOF-74.⁵⁵

En un estudio de Matzger y colaboradores, se analizó el efecto del agua sobre el desempeño de este material en la captura de CO_2 .⁶¹ Para esto, se determinó la capacidad de adsorción de CO_2 de este material, posteriormente se sometió a condiciones húmedas (a 9, 36 o 70 % de humedad relativa), se regeneró el material térmicamente y se determinó nuevamente la capacidad de adsorción de CO_2 . Los resultados se muestran en la figura 5.2. Al someter el material Mg-MOF-74 a medios con diferente humedad relativa, su capacidad en la adsorción de CO_2 se disminuye conforme la humedad aumenta. Después de exponer al material a una atmosfera con 70% de humedad relativa y reponerlo mediante calentamiento, éste conserva únicamente el 16% de su capacidad original ($19 \text{ cm}^3/\text{g}$ de los $120 \text{ cm}^3/\text{g}$ que exhibía originalmente).⁶¹

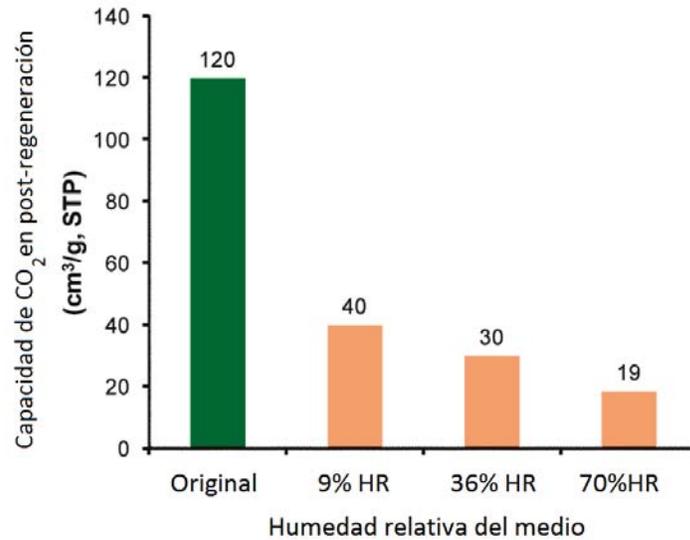


Figura 5.2 Decremento en la capacidad de captura de CO₂ en el material Mg-MOF-74 ante el aumento de la humedad relativa del medio al que fue expuesto.⁶¹

Si bien, al cambiar el ión metálico en la red metal-orgánica las interacciones entre los centros metálicos y las moléculas de agua podrían cambiar, los resultados experimentales en las redes metal-orgánicas análogas con otros metales tampoco son favorables (figura 5.3). Posiblemente, el decremento en la capacidad de adsorción de CO₂ en estos materiales se deba a la polaridad del agua y a su basicidad de Lewis.

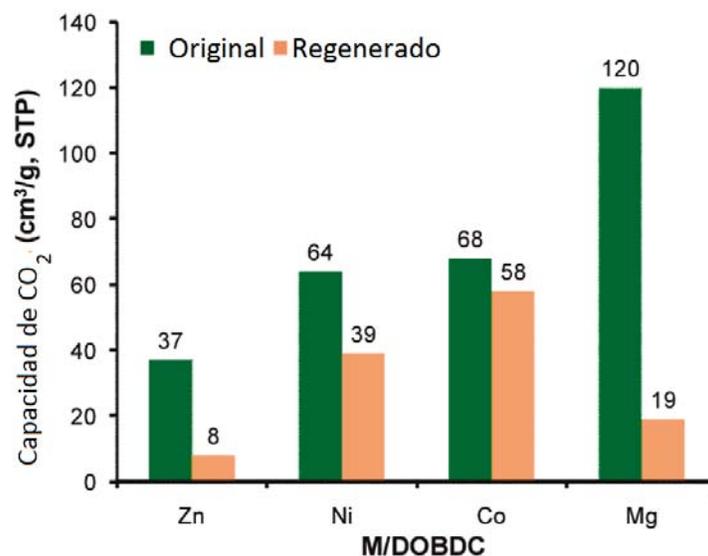


Figura 5.3 Decremento en la capacidad de captura de CO₂ en los materiales M-MOF-74 (o M/DOBDC) con zinc, níquel, cobalto y magnesio tras ser expuestos a 70% de humedad relativa.⁶¹

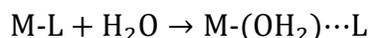
Investigaciones de esta índole condujeron al estudio de redes metal-orgánicas estables a la humedad y a la identificación de las características estructurales y funcionales que acompañan a tal estabilidad. De igual forma, esto incentivó la identificación de los factores principales de las redes metal-orgánicas en las que la presencia de agua implica los menores efectos de adsorción competitiva.^{54,62} Las investigaciones más representativas en este sentido se explican a continuación, pero cabe mencionar que la estabilidad ante el agua y la adsorción competitiva entre agua y CO₂ son problemas aún por resolver en el desarrollo de redes metal-orgánicas para la captura de CO₂.

5.1. Estabilidad ante H₂O.

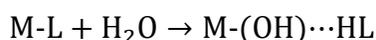
La resistencia a la reacción irreversible con agua es una propiedad fundamental de cualquier adsorbente comercial. Lamentablemente la baja estabilidad ante el agua es ampliamente considerada como una desventaja común de las primeras redes metal-orgánicas. La degradación de la estructura debido a la humedad bajo las condiciones de captura o regeneración del material limita su aplicabilidad. Por tal razón, entender el comportamiento de las redes metal-orgánicas ante el vapor de agua, así como los mecanismos que le dan lugar, es de suma importancia para su aplicación en la captura de CO₂ en condiciones de postcombustión.

El grupo de investigación de Richard R. Willis realizó estudios experimentales y cálculos mecano-cuánticos para determinar los factores que determinan la estabilidad de las redes metal-orgánicas ante la presencia de agua.⁶³ Los resultados de tal investigación sugieren que de toda la red metal-orgánica, el enlace covalente de coordinación es el más débil y que las dos reacciones relacionadas con su ruptura ante la presencia de agua son el desplazamiento del ligante y la hidrólisis, como se presentan a continuación:⁶³

Reacción de desplazamiento del ligante



Reacción de hidrólisis



En la figura 5.4 se muestra el proceso de desplazamiento de ligantes obtenidos del cálculo computacional en compuestos análogos a las unidades estructurales secundarias inorgánicas de distintas metal-orgánicas.⁶³

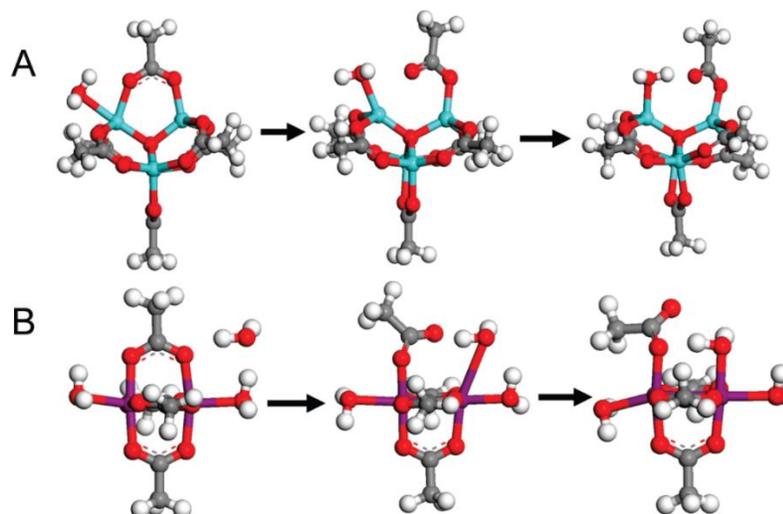


Figura 5.4 Mecanismos de reacción en el desplazamiento de ligante orgánico por agua en los iones metálicos de las unidades estructurales secundarias de las redes metal-orgánicas MOF-5 (A) y HKUST-1 (B).⁶³

A partir del análisis de los resultados experimentales y los cálculos computacionales del estado de transición (representados en la figura 5.5), se determinó que los siguientes son los factores con mayor impacto sobre la estabilidad de las redes metal-orgánicas ante el agua:⁶³

- Las redes metal-orgánicas en las que la unidad estructural secundaria inorgánica contiene complejos hexa-coordinados son más estables que aquellas que contienen complejos tetra-coordinados. Esto se debe a que los compuestos del último caso son más susceptibles a reacciones a través de un mecanismo de activación asociativa (descrito en el apéndice 1).
- La estabilidad de las redes metal-orgánicas ante el agua aumenta conforme aumenta el estado de oxidación del centro metálico. Para comparar los cúmulos metálicos con los iones metálicos individuales, la carga efectiva de cada ión metálico se obtiene al dividir la carga total del cúmulo entre el número de átomos metálicos en éste.
- La estabilidad de las redes metal-orgánicas basadas en carboxilatos, aumenta conforme aumenta la energía de enlace entre el metal y el oxígeno (se comparan

varias entalpías estándar de disociación de varios enlaces metal-oxígeno en la tabla 5.1).

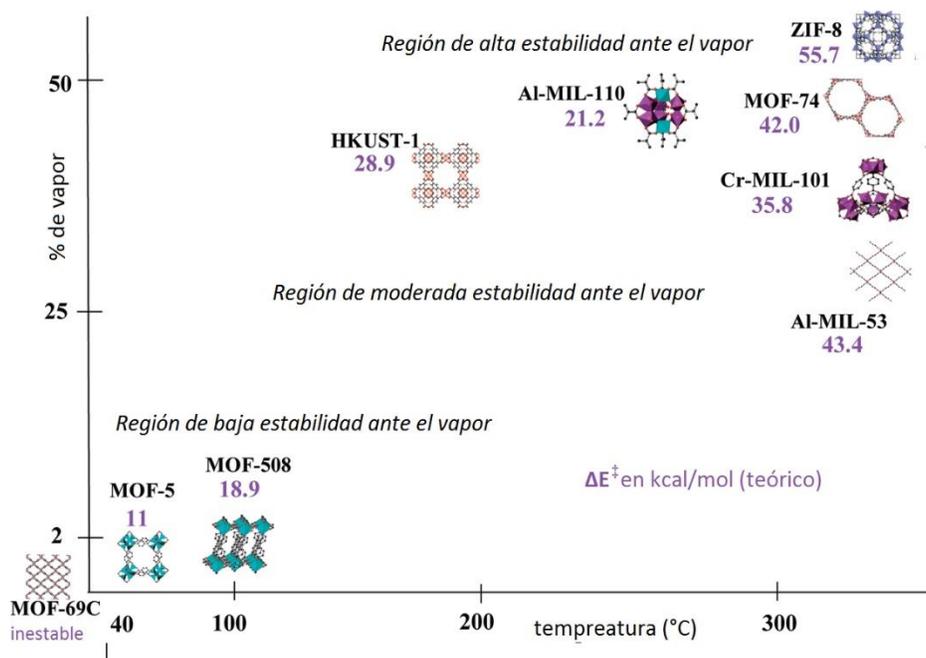


Figura 5.5 Energía de activación de la reacción de desplazamiento de ligante con agua en diversas redes metal-orgánicas y su relación con la estabilidad ante atmósferas húmedas y altas temperaturas.⁶³

Metal	Entalpía de disociación estándar del enlace M-O (kJ/mol)
Al	512
Cr	427
Co	368
Cu	343
In	360
Fe	409
Mg	394
Ni	391
Sc	674
Si	798
Ti	662
V	644
Y	715
Zn	284
Zr	760

Tabla 5.1 Entalpías de disociación estándar de enlaces M-O.⁶⁴

Otras investigaciones relacionadas con la estabilidad de las redes metal-orgánicas se han orientado al análisis de las características del ligante sobre la estabilidad de la red metal-orgánica ante el agua resultando en la identificación de las siguientes tendencias:

- La estabilidad de la red metal-orgánica ante el agua aumenta conforme aumenta la basicidad de los ligantes orgánicos (figura 5.6).⁵⁴

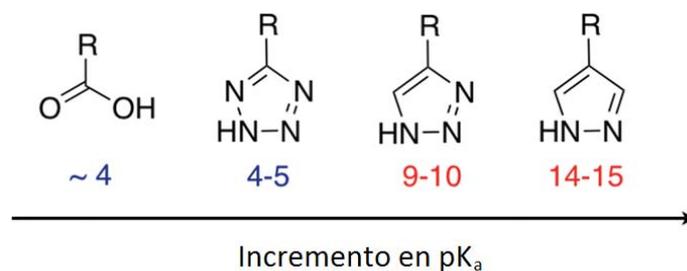


Figura 5.6 Basicidad de grupos ligantes.⁵⁴

- Ligantes con grupos hidrofóbicos evitan la interacción del agua con la red metal-orgánica (figura 5.7).

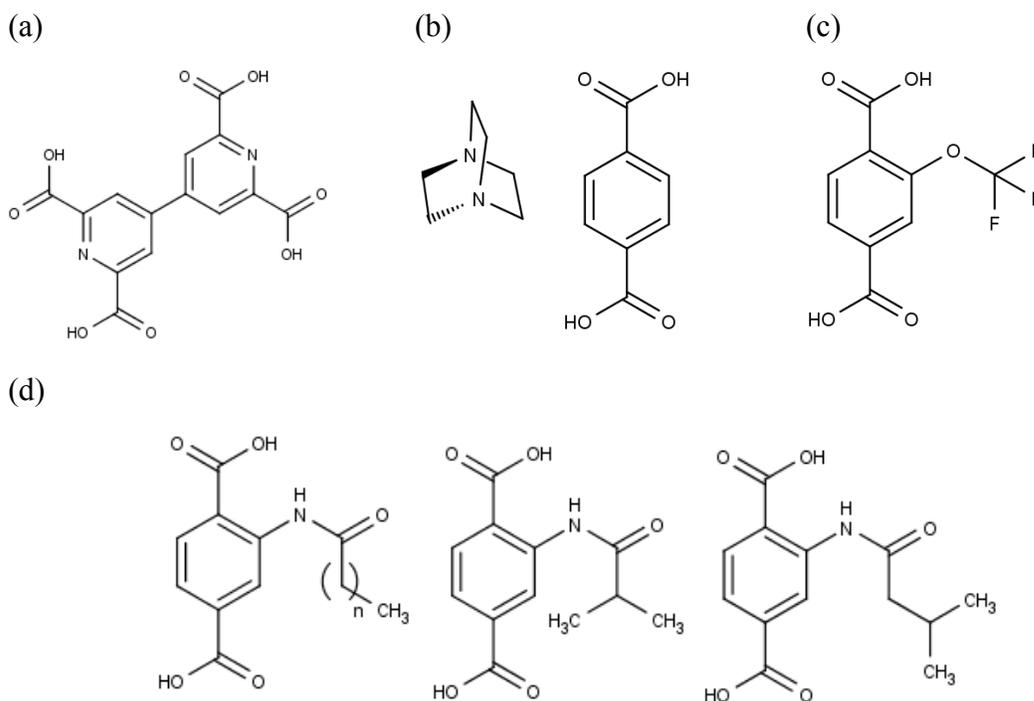


Figura 5.7 Ligandos hidrofóbicos utilizados en la síntesis de redes metal-orgánicas resistentes al agua: ácido 4,4'-bipiridin-2,6,2',6'-tetracarboxílico (a),⁶⁵ ácido 1,4-dicarboxílico y trietilendiamina (b),⁶⁶ ácido 2-trifluoro-metoxi-tereftálico (c),⁶⁷ ésteres formados mediante modificaciones post-sintéticas de redes metal-orgánicas sintetizadas con ácido 2-amino-1,4-dicarboxílico (d).⁶⁸

5.2. Adsorción competitiva entre H₂O y CO₂.

Se mencionó en la sección 4.2 que la presencia de grupos funcionales polarizantes en los sitios de anclaje de las redes metal-orgánicas aumenta la entalpía de asociación del dióxido de carbono en ellos, llevando a un incremento en la cantidad de CO₂ adsorbida, así como a una mayor selectividad del dióxido de carbono sobre el nitrógeno. Numerosas investigaciones están orientadas a mejorar el desempeño de las redes metal-orgánicas para la captura de CO₂ mediante esta estrategia.

Las interacciones entre el dióxido de carbono y los grupos polarizantes en los sitios de anclaje de las redes metal-orgánicas son de tipo dipolo permanente-dipolo inducido o dipolo-cuadrupolo. Como se mencionó en la sección 4.3, las moléculas de CO₂ tienen un momento cuadrupolar y son más polarizables que las moléculas de N₂. Por esta razón, los grupos más polarizantes de los sitios de anclaje en las redes metal-orgánicas favorecen su afinidad hacia CO₂ sobre N₂. Las moléculas de agua, a diferencia de las de CO₂ y N₂, tienen un momento dipolar permanente, lo cual permite una interacción dipolo permanente-dipolo permanente entre éstas y los sitios de anclaje polares. Asimismo, el agua puede ser donador y receptor de protones en enlaces por puente de hidrógeno, y de electrones para la formación de enlaces covalentes de coordinación con sitios metálicos expuestos. Desafortunadamente, las interacciones de los sitios de anclaje en las redes metal-orgánicas con las moléculas de agua son más energéticas que las que pueden tener con CO₂ o N₂. Aunado a esto, los grupos funcionales que conducen a entalpías de adsorción de CO₂ más negativas, y por lo tanto a mayor selectividad de CO₂ sobre N₂ (como los sitios metálicos expuestos o los grupos polarizantes sobre el ligante orgánico), son muy afines al agua.

Ejemplos de esto fueron analizados en las redes metal-orgánicas análogas a UiO-66 computacionalmente por Yu y Balbuena,⁶⁹ y experimentalmente, por Walton y colaboradores.⁷⁰ UiO-66 está compuesta por cúmulos hexaméricos de zirconio (IV) (figura 5.8) interconectados por ácido 1,4-bencendicarboxílico (figura 5.9a).^{71,72} Cada ión metálico de la SBU de UiO-66 se encuentra octacoordinado y no contiene sitios metálicos expuestos.⁷² El alto número de coordinación y el estado de oxidación 4⁺ de los centros metálicos en UiO-66, así como la hidrofobicidad de sus ligantes y la alta energía del enlace Zr-O, le confieren gran estabilidad ante el agua.

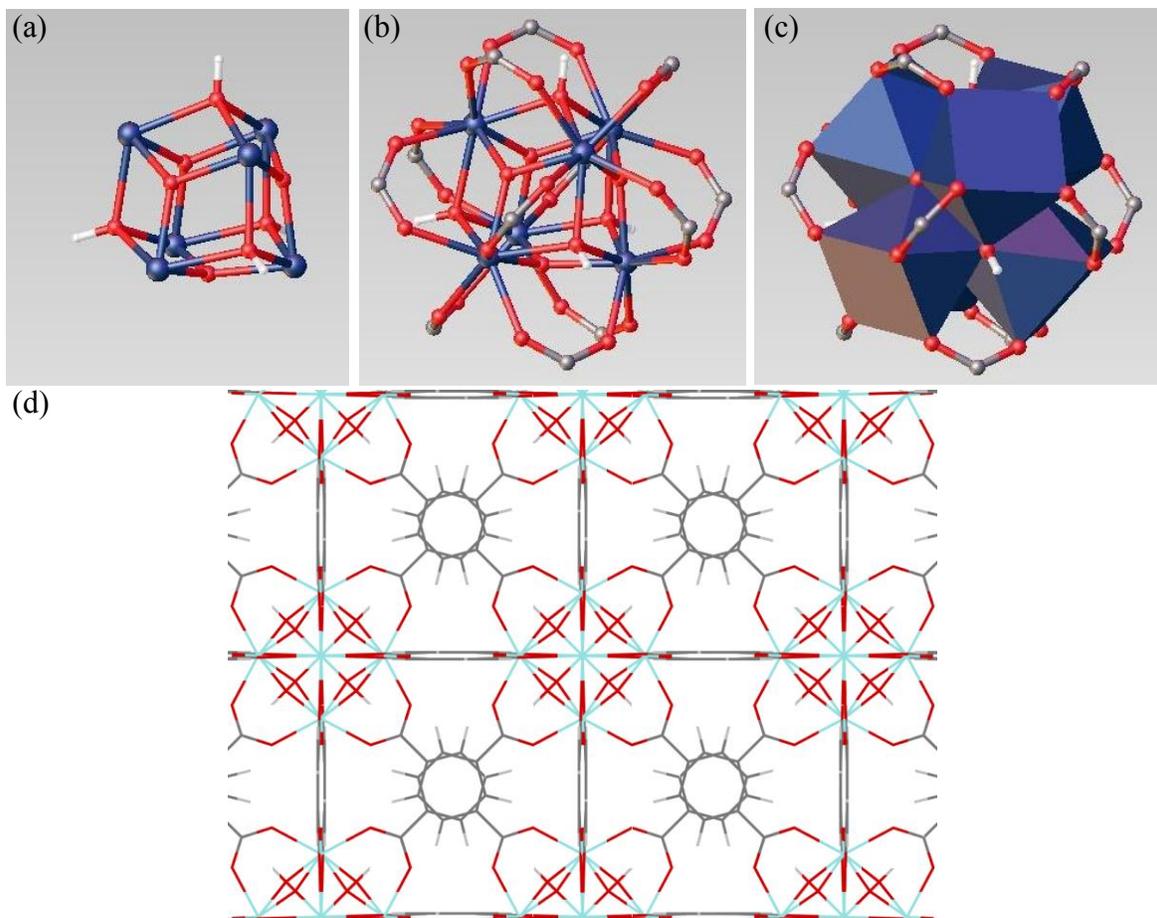


Figura 5.8 Estructura de la red metal-orgánica UiO-66: (a) Cúmulo de zirconio y oxígeno de la unidad estructural secundaria, (b) unidad estructural secundaria inorgánica, (c) unidad estructural secundaria simplificada con polígonos, (d) estructura de UiO-66 desde el plano (100).^{71,72}

En la investigación teórica de Yu y Balbuena⁷³ se analizó el efecto del agua en la captura de CO₂ de redes metal-orgánicas análogas a la UiO-66 funcionalizadas con grupos amino, hidróxido y bromo en el ligante orgánico (figura 5.9) mediante DFT/Monte Carlo grancanónico.⁷³ Los resultados de los análisis de adsorción de agua y de CO₂ tanto en medio anhidro, ante diferentes grados de humedad relativa se muestran en la figura 5.10a y 5.10b, correspondientemente.⁷³ En todos estos casos, el número de sitios de anclaje se preserva, y en consecuencia, los efectos observados se deben únicamente a los grupos funcionales que componen al sitio de anclaje.

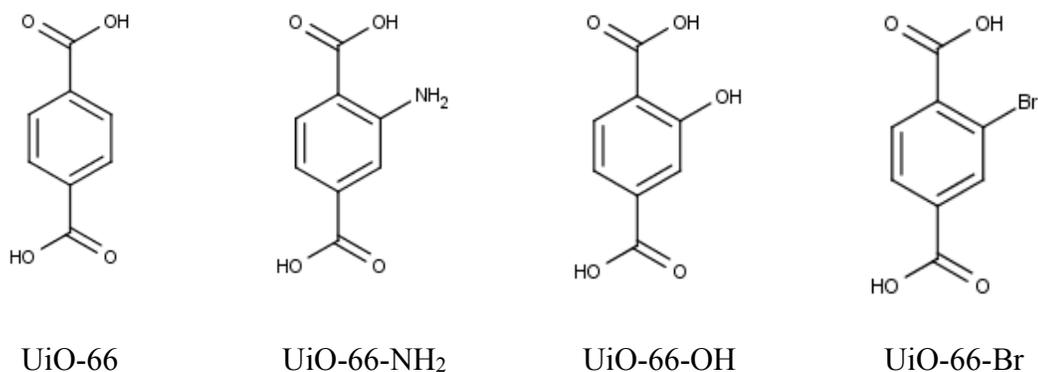


Figura 5.9 Ligante orgánico de UiO-66 y de las redes metal-orgánicas análogas funcionalizadas.

En este estudio, las dos redes metal-orgánicas con mayor captura de CO₂, son también las más afines al agua, es decir, los grupos funcionales que presentan interacciones muy energéticas con el dióxido de carbono en medio anhidro (-NH₂ y OH) son también los grupos que tienen una mayor interacción con las moléculas de agua. El grupo -Br, a diferencia de los grupos amino e hidróxido, no puede estar involucrado en la formación de enlaces por puente de hidrógeno, y en general, existe una débil interacción entre éste y las moléculas de agua. Yu y Balbuena reportan que la selectividad hacia CO₂ sobre N₂ es mayor en las redes metal-orgánicas decoradas con los grupos -NH₂ y -OH. La red metal-orgánica en la que el efecto de la humedad es menos perjudicial para la captura de CO₂ es, sin embargo, aquella decorada con grupos bromo (figura 5.10c).⁷³

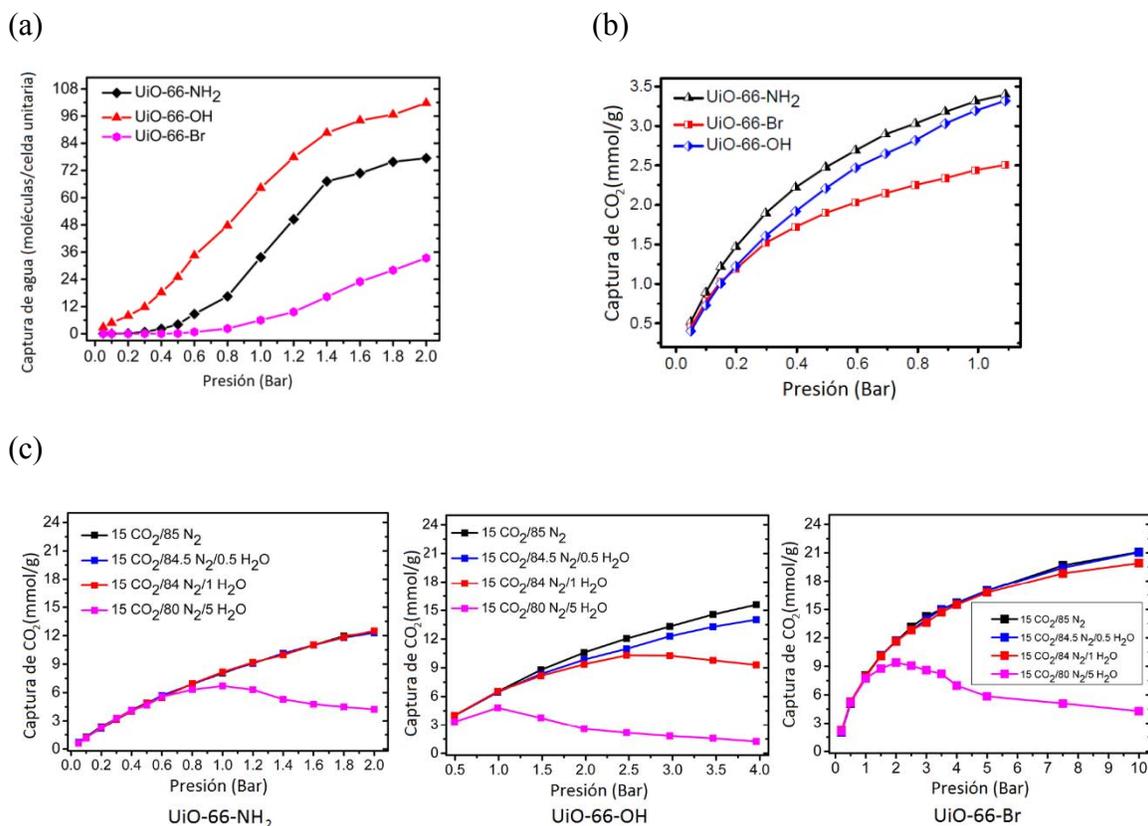


Figura 5.10 Captura de agua en las redes metal-orgánicas análogas a UiO-66 funcionalizadas (a), captura de CO₂ en las redes metal-orgánicas análogas a UiO-66 funcionalizadas (b), captura de CO₂ en las redes metal-orgánicas análogas a UiO-66 funcionalizadas que se encuentran en diversos grados de hidratación (c).⁷³

Walton y colaboradores analizaron experimentalmente la captura de CO₂ y agua en redes metal-orgánicas análogas a UiO-66 funcionalizadas con grupos amino, naftilo, nitro y metóxido.⁷⁰ Algunos resultados de esta investigación se muestran en la figura 5.11.⁷⁰ Nuevamente, las redes metal-orgánicas con grupos funcionales más polares (amino, nitro y metóxido) presentan tanto una mayor adsorción de CO₂, como de agua.

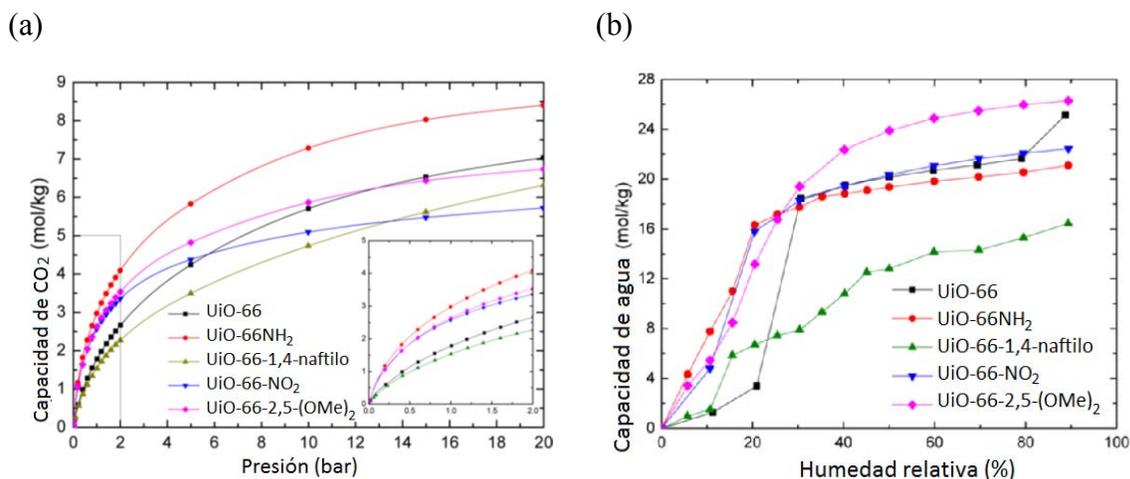


Figura 5.11 Capacidad de captura de CO_2 y agua en redes metal-orgánicas análogas a UiO-66.⁷⁰

Es pertinente mencionar que, pese a que se determinó que el volumen total de poro de la red metal-orgánica UiO-66-(OMe)₂ es 0.38cm³/g (siendo el material del conjunto analizado con menor volumen de poro) es aquél con la mayor capacidad de agua, excediendo 25 mol/kg (45% en peso o 0.45 g agua/g material).⁷⁰ La densidad del agua contenida en este material, excedería la del agua en estado líquido en al menos un 18%. Esta inconsistencia ocurre debido a que al determinar el volumen total de poro mediante adsorción de nitrógeno, se asume que el empaquetamiento de las moléculas de gas es igual al de su estado líquido, subestimando así el volumen total del poro. De acuerdo con Walton y colaboradores, la alta capacidad de agua en la red metal-orgánica UiO-66-(OMe)₂ podría deberse a que los grupos metóxido promuevan empaquetamientos más compactos de las moléculas de agua.⁷⁰

Como se menciona en la sección 2, la creencia general acerca de la captura de CO_2 en condiciones de postcombustión mediante redes metal-orgánicas consiste en que el parámetro más importante para definir el desempeño de una red metal-orgánica es la selectividad de ésta hacia el CO_2 sobre el nitrógeno.⁵ Esto es en cierta medida correcto: el propósito fundamental de las técnicas de captura de CO_2 en condiciones de postcombustión es la separación de CO_2 de los gases exhausto. No obstante, tal como se mencionó en la sección 4.2, la selectividad es un parámetro altamente relacionado con la entalpía de adsorción de CO_2 sobre el sitio de anclaje y de la polaridad de los grupos funcionales que lo componen. Ya que el agua interactúa más energéticamente con los grupos funcionales polares y con los sitios metálicos expuestos, las redes metal-orgánicas con mayor selectividad

hacia el CO₂ en condiciones anhidras serán aquellas en las que habrá un mayor efecto negativo en presencia de humedad.

La ambivalencia de la polaridad de los grupos funcionales de los sitios de anclaje (mayor selectividad hacia el CO₂ en medio anhidro y mayor decremento en la adsorción de CO₂ en medios húmedos) presenta una limitante a la estrategia de ajustar las propiedades de las redes metal-orgánicas relacionadas con la entalpía de adsorción mediante la funcionalización de los sitios de anclaje.

5.3. Efectos positivos de la humedad sobre la adsorción de CO₂.

Si bien, se mencionó en la sección 5.2 que la adsorción competitiva de CO₂ y agua sobre los sitios de anclaje representa un obstáculo en el desarrollo e implementación de materiales para la captura de CO₂ en condiciones de postcombustión; contadas investigaciones se han orientado hacia la sinergia que surge ante la inclusión de disolventes en el interior de sustancias porosas para la captura de gases.

El grupo de Snurr mostró que la adsorción de CO₂ en la red metal-orgánica HKUST-1 aumenta cuando ésta se encuentra hidratada con un 4% en peso, pero que se reduce al estar completamente hidratada (figura 5.12).⁷⁴

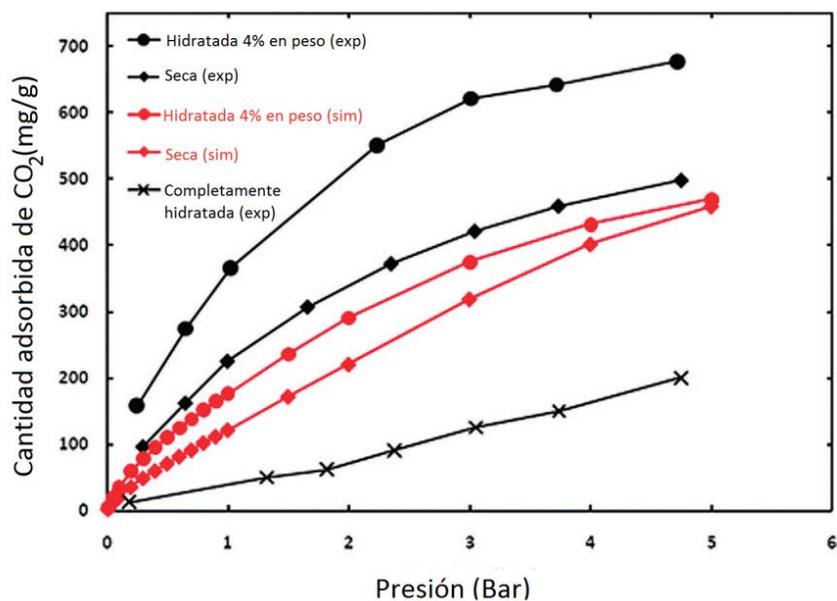


Figura 5.12 Captura de CO₂ calculada mediante la simulación (sim) y experimental (exp) en HKUST-1 seca, con hidratación de 4% en peso y completamente hidratada.⁷⁴

Cuando la red metal-orgánica HKUST-1 se encuentra hidratada con un 4% en peso, la mitad de los sitios metálicos expuestos se encuentran coordinados con una molécula de agua, como se muestra en la figura 5.13.⁷⁴

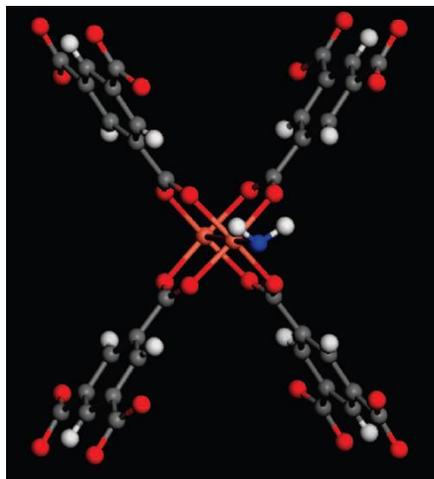


Figura 5.13 Estructura de la SBU de HKUST-1 con únicamente una molécula de agua coordinada en el sitio metálico expuesto, tal como estaría con 4% de hidratación.⁷⁴

Con base en el decremento de la capacidad de captura de CO₂ en la red metal-orgánica Mg-MOF-74 y el efecto positivo de pequeñas cantidades de agua en la red HKUST-1, el grupo de Llewellyn y colaboradores analizó y comparó el efecto de la humedad del medio sobre la capacidad de adsorción de CO₂ de las redes metal-orgánicas HKUST-1, UiO-66(Zr) y MIL-100(Fe).⁷⁵ Inicialmente se evaluó la estabilidad ante el agua de estas redes metal-orgánicas realizando isotermas de adsorción y desorción en varios ciclos (figura 5.14). En las redes metal-orgánicas UiO-66 y MIL-100(Fe) las curvas de adsorción y desorción no cambian conforme se efectúan ciclos sucesivos de adsorción y desorción de agua. Esto significa que la capacidad de adsorción agua en las redes metal-orgánicas UiO-66 y MIL-100(Fe) se preserva, y por lo tanto los sitios de anclaje se mantienen íntegros y accesibles a lo largo de todos los ciclos de adsorción y desorción de agua. En el caso de HKUST-1, la capacidad disminuye conforme aumenta el número de ciclos de adsorción y desorción de agua. La degradación de la red HKUST-1 en medios húmedos fue descrita por varios grupos de investigación y es la explicación más razonable para este resultado.⁷⁵

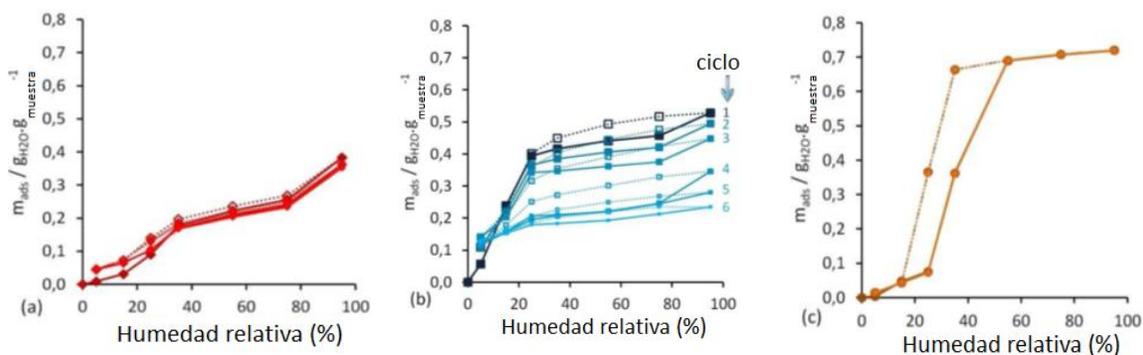


Figura 5.14 Captura de agua en las redes metal-orgánicas UiO-66 (a), HKUST-1 (b) y MIL-100(Fe) (c). La red HKUST-1 muestra un decremento en la capacidad de captura de agua conforme se realiza ciclos de adsorción y desorción de agua, lo cual evidencia cierto grado de deterioro del material.⁷⁵

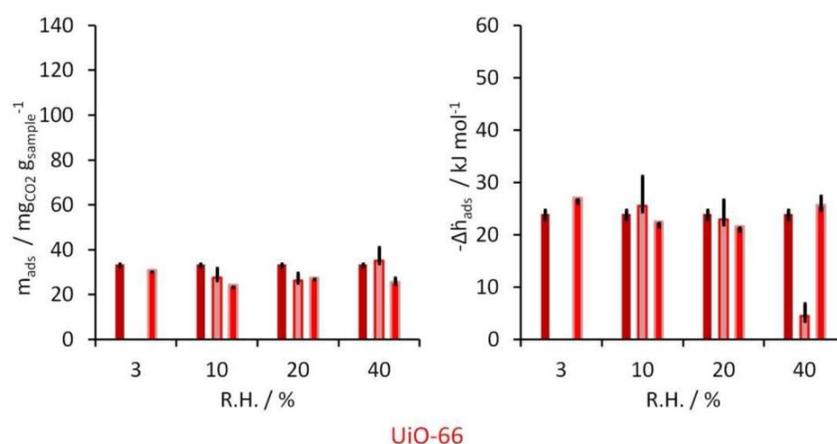
Se realizaron 4 experimentos para determinar la capacidad y calor de adsorción de CO_2 en estas redes metal-orgánicas en diferentes condiciones de humedad relativa. En el primero de ellos se determinó dos veces la capacidad de adsorción en condiciones de 3% de humedad relativa. En los otros tres, se determinó la capacidad y calor de adsorción de acuerdo con los siguientes pasos:

- Bajo 3% de humedad relativa.
- Bajo condiciones de ya sea 10% (segundo experimento), 20% (tercer experimento) o 40% (cuarto experimento) de humedad relativa.
- Nuevamente bajo 3% de humedad relativa.⁷⁵

Los resultados de las redes metal-orgánicas UiO-66 y MIL-100 (Fe) se muestran en las figuras 5.15a y 5.15b.^{xviii}

^{xviii} Se omitió los resultados con la red metal-orgánica HKUST-1 debido a su inestabilidad ante el agua.

(a)



(b)

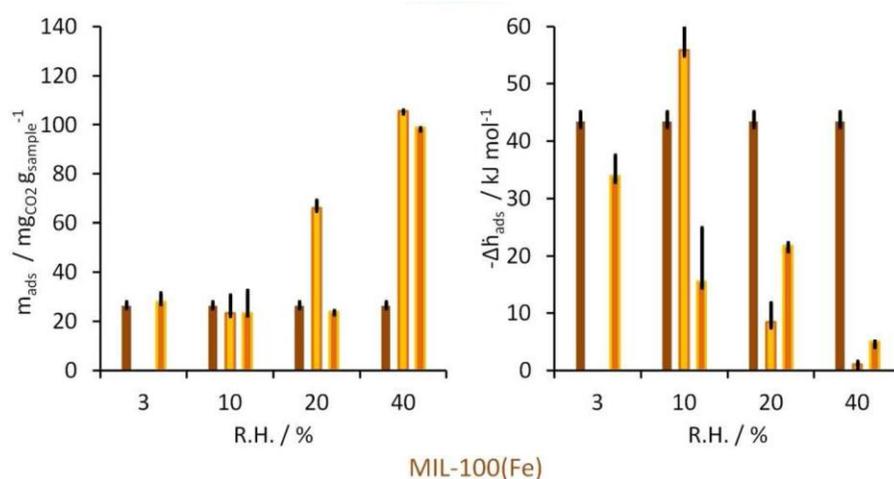


Figura 5.15 Capacidad de captura de CO_2 en condiciones atmosféricas y diferentes humedades relativas, y entalpía de adsorción en las redes UiO-66 (a) y MIL-100 (Fe) (b).⁷⁵

En la red metal-orgánica UiO-66 no hay un cambio apreciable en la capacidad de adsorción de CO_2 en presencia de agua y las diferencias entre los diferentes experimentos se asocian al error estadístico. La disminución en la entalpía de adsorción medida en condiciones de 40% de humedad relativa se asocia a un proceso simultáneo de adsorción de CO_2 y evaporación de agua. En el caso de la red metal-orgánica MIL-100(Fe) se observa un aumento en la captura de CO_2 al aumentar la humedad relativa del medio acompañado de una disminución en la entalpía de adsorción. A excepción del incremento en condiciones de 10% de humedad relativa, los cambios en la entalpía de adsorción nuevamente se asocian a la evaporación simultánea de agua durante el proceso de adsorción de CO_2 .⁷⁵ El drástico

incremento en la captura de CO₂ de aproximadamente 2 a 10% en peso requiere explicaciones elaboradas.

Una posible explicación a este resultado mencionada por los autores se orienta hacia el fenómeno llamado *Enhanced Solubility* (o *Solubilidad aumentada*).⁷⁵ Este fenómeno consiste en el aumento en la solubilidad de un gas en un líquido cuando éste se encuentra confinado en un poro. La solubilidad aumentada en disolventes confinados en poros se ha analizado utilizando disolventes muy diferentes al agua en términos de tamaño, polaridad, funcionalidad, etc. No obstante, ante la escasez de un trasfondo teórico más adecuado, se asume que la explicación más razonable involucraría mecanismos similares a los presentes en este fenómeno.

5.4. Solubilidad aumentada.

El fenómeno de solubilidad aumentada de CO₂ en disolventes confinados en poros ha sido investigado por Linh Ngoc Ho en el grupo de Porcheron⁷⁶⁻⁷⁸ y posteriormente en el de Farruseng.⁷⁹ En 2010 se analizó experimentalmente el aumento en la solubilidad de CO₂ en N-metil-2-pirrolidona, o NMP, confinada en alúmina mesoporosa con diámetros de poro que varían entre 5 y 20 nm (figura 5.16a), y se compararon los resultados con el análisis de simulaciones computacionales de octametilciclotetrasiloxano, o OMCTS, confinado en poros de 4 nm de diámetro (figura 5.16b).⁷⁸

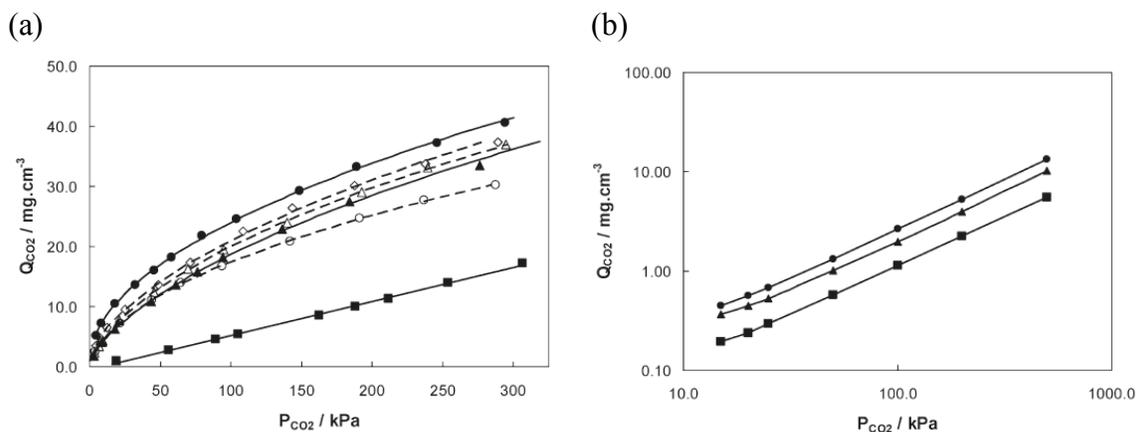


Figura 5.16 Imagen (a): Concentración de CO₂ determinada experimentalmente a 40°C en: Alúmina sólida en ausencia de disolvente (▲), NMP puro (■), Alúmina con 30% de NMP (○), con 50% NMP (△), 70% NMP (◇) y 100% NMP (●). Imagen (b): Concentración de CO₂ calculada computacionalmente a 40°C en: Adsorbente sólido en ausencia de disolvente (▲), OMCTS puro (■) y sistema híbrido de adsorbente sólido y OMCTS (●).⁷⁸

Pese a que NMP es un disolvente muy apropiado para remover gases ácidos presentes en syngas (véase sección 2),⁸⁰ es preferible realizar las simulaciones computacionales utilizando OMCTS, debido a que éste puede ser modelado como un fluido de Lennard-Jones. Como se muestra en la figura 5.17, OMCTS, a diferencia de NMP, no es polar, lo cual facilita los cálculos computacionales.^{xix} Un fluido de Lennard-Jones puede ser modelado como esferas cuya interacción obedece a un potencial de Lennard-Jones (ecuación 5.1).

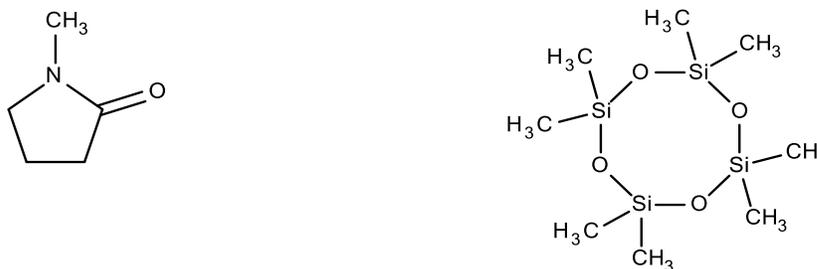


Figura 5.17 Moléculas de NMP (izquierda) y OMCTS (derecha).

$$U^{LJ}(r) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] \quad (5.1)$$

Aunque CO₂ no es un fluido de Lennard-Jones, se puede utilizar potencial efectivo de Lennard-Jones para describir su equilibrio líquido-vapor.^{xx} Los resultados experimentales y teóricos son cualitativamente consistentes en el sentido que un sistema conformado por un material mesoporoso en cuyos poros se encuentran moléculas de disolvente (NMP en alumina mesoporosa, para el caso experimental; u OMCTS en poros de 4nm, en el caso teórico) tiene una mayor capacidad de captura de CO₂ que el material mesoporoso sin disolvente en los poros y que el disolvente puro fuera del material mesoporoso.⁷⁸

Para entender los mecanismos que dan lugar a la solubilidad aumentada, Linh Ngoc Ho y colaboradores calcularon los perfiles de densidad local de CO₂ en el sistema de OMCTS en poros de 4 nm de diámetro. Los resultados se muestran en la figura 5.18.⁷⁸ En el sólido puro, en ausencia de OMCTS, prevalecen las interacciones CO₂-superficie mientras que en

^{xix} El modelo más utilizado para fluidos no polares el potencial de Lennard-Jones. Éste surge como consecuencia de dos aportes: La atracción de moléculas generada por las interacciones de dispersión de London (o van der Waals) y repulsión de éstas a través de interacciones de Coulomb y, especialmente, fuerzas de exclusión de Pauli. Puede agregarse términos al potencial de interacción para generar modelos en los que otras fuerzas estén consideradas. Por ejemplo, el potencial de Stockmayer incluye un término relacionado con la interacción originada por los dipolos en las moléculas.¹²³

^{xx} Los detalles de los parámetros del cálculo pueden encontrarse en la fuente original.

presencia de OMTCS el perfil de densidad despliega un comportamiento oscilatorio que se amortigua conforme aumenta la distancia a las paredes del poro. Esto refleja la tendencia de las moléculas de CO₂ a organizarse en capas discretas paralelas a la superficie del sólido, como la que se forma en el centro del poro o a aproximadamente 1.0 nm de la superficie (0.25 S_z). Este fenómeno se debe a que las moléculas de disolvente, por su gran tamaño, se acomodan en capas discretas y generan campos de fuerza adicionales, los cuales promueven la estructuración de moléculas de CO₂ en regiones del poro donde las interacciones CO₂-superficie son despreciables. Asimismo, en las inmediaciones a las paredes del poro, las moléculas de CO₂ están sujetas a los campos generados tanto por las moléculas de disolvente, como por las paredes, resultando en un aumento en la densidad de CO₂ en esta región en comparación con el sólido puro.⁷⁸

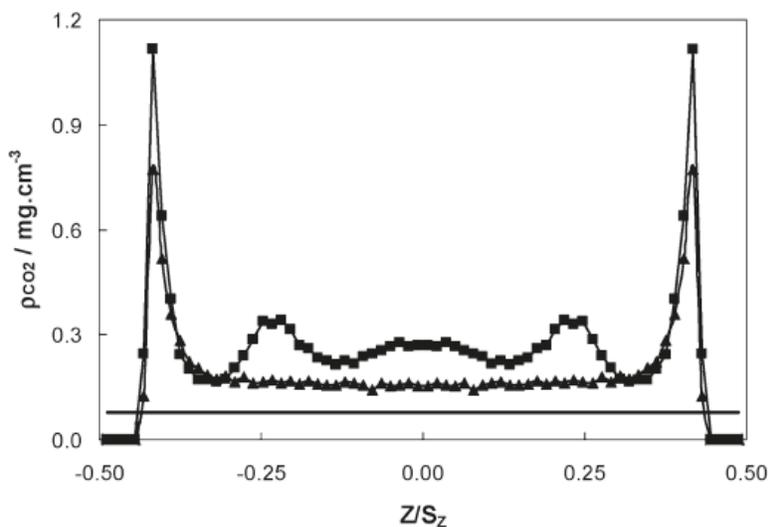


Figura 5.18 Perfil de densidad local de CO₂ en el adsorbente sólido puro (▲) y en el sistema híbrido formado por el adsorbente sólido (■).⁷⁸

En 2011, el mismo grupo publicó el efecto de diversos parámetros (tamaño de moléculas de disolvente y fuerzas de interacción CO₂-solvente y solvente-superficie del sólido) sobre la capacidad de adsorción/absorción.⁷⁷ De igual forma, se calcularon los perfiles de densidad local de CO₂ en esta clase de sistemas.^{xxi} En la figura 5.19 se muestran los perfiles de densidad de CO₂ y disolvente en casos que difieren en términos de la interacción

^{xxi} Adicionalmente se agregó el término de interacción electrostática al potencial de interacción entre partículas y se modeló la superficie del poro en semejanza al material MCM-41. El diámetro del poro se mantiene en 4 nm.

CO₂-solvente y solvente-superficie.^{xxii} En el primer caso, lado izquierdo, la interacción CO₂-solvente es débil ($k_B = 1$) y se varía la fuerza de la interacción solvente-sólido desde $k_A = 0.25$ para la curva color azul, hasta $k_A = 3$ en la curva color magenta.⁷⁷ Puede notarse que conforme la interacción entre el solvente y las paredes del poro aumenta, se reduce la altura del pico en la curva de la densidad de CO₂ ubicado en ~ 16 Å del centro del poro y aumenta la altura del pico en la curva de densidad de OMTCS ubicado en ~ 13 Å. Ya que el poro tiene 40 nm de diámetro, estos picos corresponden a la densidad de sustancia adsorbida sobre la superficie de estos. De esta forma, al aumentar la fuerza de interacción ente el disolvente y el poro, aumenta la cantidad de OMTCS adsorbida en la superficie, desplazando así al CO₂.⁷⁷

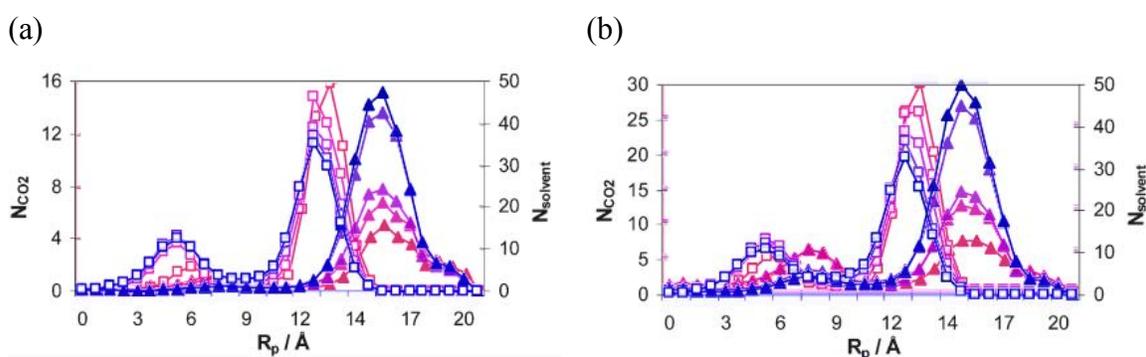


Figura 5.19 Perfiles de densidad local de CO₂ (▲) y OMTCS (□) en el sistema híbrido formado por adsorbente sólido y OMTCS variando la fuerza de la interacción solvente-sólido desde $k_A = 0.25$ para la curva color azul, hasta $k_A = 3$ en la curva color magenta. En la imagen (a) la interacción CO₂-solvente es débil ($k_B = 1$); en la imagen (b), es fuerte ($k_B = 1.7$).^{77xxiii}

El pico de densidad de moléculas de disolvente ubicado aproximadamente a 5 Å del centro del poro indica la formación de una capa de moléculas de disolvente adyacente a la capa de disolvente adsorbida sobre la superficie del poro. Conforme la primera señal de disolvente (correspondiente al pico a ~ 13 Å del centro) aumenta, la segunda señal (en 5 Å) disminuye.⁷⁷

En la figura 5.19b se observa que al aumentar la fuerza de la interacción entre las moléculas de CO₂ y OMTCS ($k_B = 1.7$) se conservan las tendencias mencionadas en el caso anterior. No obstante, se puede notar la aparición de un pico de densidad de CO₂

^{xxii} Esta variación se realiza multiplicando un parámetro de proporcionalidad, k , a la altura del pozo de potencial de la interacción Lennard-Jones, ϵ . De esta forma: $\epsilon = k \epsilon_0$. La constante de proporcionalidad asociada a la interacción solvente-superficie se expresa como k_A y la constante de proporcionalidad asociada a la interacción CO₂-solvente, como k_B .

^{xxiii} Las gráficas fueron superpuestas para ahorrar espacio.

aproximadamente a 7 Å del centro del poro. Nótese que esta señal está ubicada entre las dos señales correspondientes a la densidad de OMTCS, lo cual indica que el comportamiento oscilatorio que se amortigua conforme aumenta la distancia a las paredes del poro en el perfil de densidad de CO₂ se debe a que las moléculas de CO₂ se organizan en los espacios formados entre las capas de moléculas de disolvente. Evidentemente, entre más ordenadas estén las múltiples capas de disolvente, más uniformes serán los espacios disponibles para las moléculas de CO₂. Por esta razón, aumenta la altura de la señal de CO₂ a 7 Å del centro del poro conforme la interacción entre las moléculas de disolvente y la pared del poro aumenta.⁷⁷

Asimismo, el aumento en la interacción CO₂-solvente favorece la captura de CO₂ en los espacios entre moléculas de solvente. Eso puede notarse a partir de la figura 5.20. En ésta, el potencial de interacción CO₂-solvente aumenta desde la curva color naranja claro ($k_B = 0.67$) hasta la curva verde azul ($k_B = 2.5$) y puede apreciarse el incremento del pico de densidad de CO₂ a 7 Å del centro del poro ante el aumento del potencial.⁷⁷

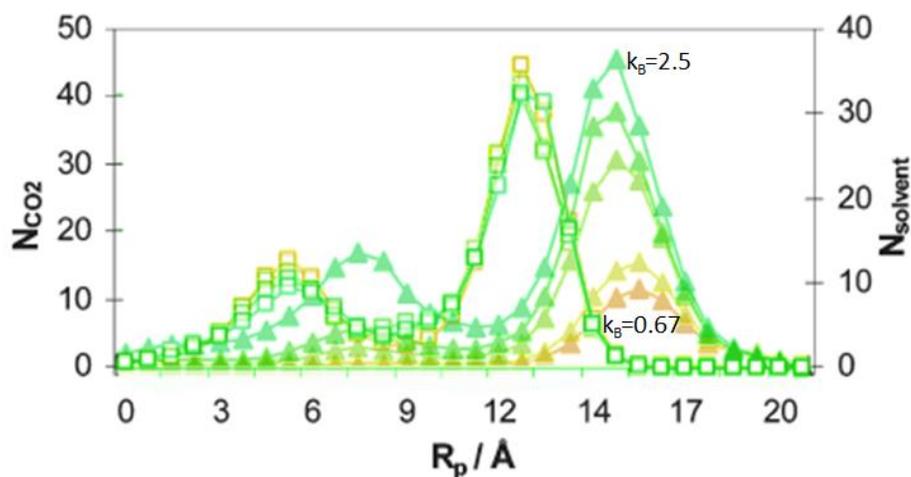


Figura 5.20 Perfiles de densidad local de CO₂ (▲) y OMTCS (□) en el sistema híbrido formado por adsorbente sólido y OMTCS variando la fuerza de la interacción solvente-sólido desde $k_B = 0.67$ para la curva color naranja pastel hasta $k_B = 2.5$ para la curva esmeralda.^{77xxiv}

Finalmente, la relación entre el tamaño del disolvente y capacidad de captura de CO₂ es analizada y los resultados se muestran a las figuras 5.21 y 5.22. Los perfiles de densidad de CO₂ y disolvente se muestran en la figura 5.21 variando el tamaño del disolvente desde la

^{xxiv} Las gráficas fueron superpuestas para ahorrar espacio.

curva verde ($\sigma_B = 10 \text{ \AA}$), hasta la curva azul ($\sigma_B = 32 \text{ \AA}$). La curva color turquesa (demarcada con rojo) contiene la mayor área bajo la curva y tiene la mayor altura en el pico relacionado con la adsorción de CO_2 sobre la superficie (a $\sim 16 \text{ \AA}$ del centro del poro). Esta curva corresponde moléculas de disolvente con 25 \AA de diámetro. Ya que la capacidad de captura de CO_2 de estos sistemas se ve afectada negativamente tanto por diámetros excesivos, como por diámetros deficientes de las moléculas del disolvente, se calculó la capacidad obtenida con disolventes de diversos diámetros, a fin de identificar el tamaño ideal. Los resultados se muestran en la figura 5.22, en la cual puede observarse que el diámetro ideal se espera aproximadamente de 25 \AA .⁷⁷

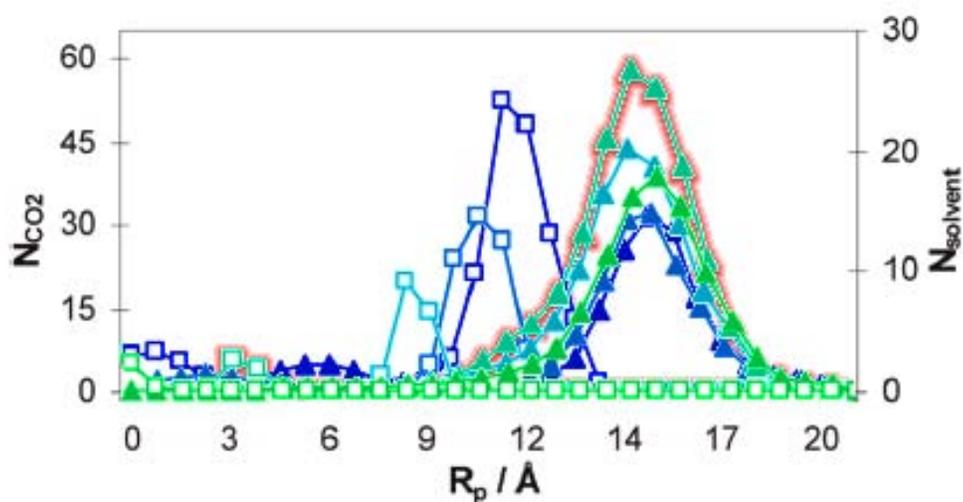


Figura 5.21 Perfiles de densidad local de CO_2 (\blacktriangle) y OMTCS (\square) en el sistema híbrido formado por adsorbente sólido y OMTCS variando el tamaño del disolvente desde $\sigma_B = 10 \text{ \AA}$ para la curva esmeralda hasta $\sigma_B = 32 \text{ \AA}$ para la curva azul.^{77xxv}

^{xxv} Las gráficas fueron superpuestas para ahorrar espacio.

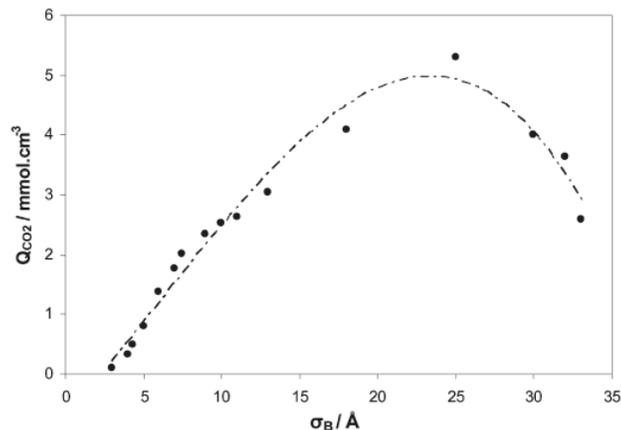


Figura 5.22 Capacidad de captura de CO_2 estimada computacionalmente en el sistema híbrido formado por adsorbente sólido y OMTCS en función del tamaño del disolvente.⁷⁷

En investigaciones posteriores, el mismo grupo relacionó experimentalmente el diámetro de las moléculas de disolventes con la capacidad de captura de CO_2 en estos sistemas (figura 5.23). Para este propósito se utilizó MCM-41 con poros de aproximadamente 34 Å de diámetro y una serie de disolventes utilizados en la purificación de gases. Si bien, el tamaño óptimo de las moléculas de disolvente resultó mucho más pequeño de lo esperado (aproximadamente 6 Å)^{xxvi} se preserva la tendencia de un tamaño óptimo de disolvente para maximizar la capacidad de captura de CO_2 .

^{xxvi} Esto puede deberse a divergencias entre los mecanismos reales y los considerados en la simulación. Por ejemplo, los disolventes utilizados experimentalmente se componen por moléculas polares y, por lo tanto, no sus potenciales reales de interacción entre sí y con las moléculas de CO_2 difieren de los potenciales de Lennard-Jones utilizados en la simulación.

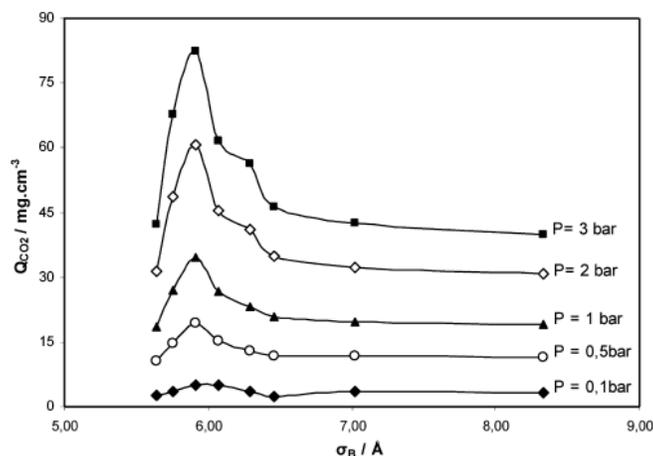


Figura 5.23 Relación entre la concentración de CO₂ y el tamaño de las moléculas de disolvente ocluidas en el material MCM-41 a temperatura ambiente con diferentes presiones.

5.5. Solubilidad aumentada de CO₂ en H₂O confinada en redes metal-orgánicas.

Como se explica en la sección 5.3, Llewellyn y colaboradores identificaron el aumento en la capacidad de captura de CO₂ en la red metal-orgánica MIL-100 (Fe), pero no observaron un incremento similar en el material UiO-66.⁷⁵ Para explicar este fenómeno, los autores hacen referencia a las investigaciones descritas en la sección 5.4. De tal forma, se teoriza el mecanismo propuesto a continuación:

- En medios húmedos, los poros en las redes metal-orgánicas hospedan moléculas de agua hasta alcanzar un equilibrio dinámico. En otras palabras, la tasa a la que moléculas de agua entran a la red es igual a la tasa a la que salen, generando una concentración constante de agua dentro de los poros del material. Esta concentración es mayor a la atmosférica, pero menor a la del agua en estado líquido.
- Las moléculas de agua ocupan dinámicamente distintas posiciones sobre la superficie y dentro del espacio interno de los poros. Debido al acomodo de las moléculas de agua, y a que la concentración de éstas es menor a la del agua en estado líquido, se forman cavidades virtuales similares a microporos^{xxvii}.
- Estas cavidades no pertenecen originalmente a la estructura de la red metal-orgánica, sino que emergen como consecuencia del acomodo de las moléculas de agua en espacios confinados y de la interacción de éstas con la superficie del poro. Si bien

^{xxvii} Los autores utilizan el término *microporous pocket* para referirse a estas cavidades.

estas cavidades tienen ocurrencia y propiedades estocásticas debido a que el agua se encuentra en un equilibrio dinámico, el gran número de poros presentes por cada miligramo de material, conlleva a que estas cavidades se manifiesten como una propiedad intensiva, homogénea y constante del sistema formado por la red metal-orgánica y el agua.

- Estas cavidades tienen las características necesarias en términos de tamaño y polaridad para hospedar moléculas de CO_2 . En algunos casos, la capacidad de captura de CO_2 en la totalidad de estas cavidades puede ser mayor a la capacidad del material seco.

En la figura 5.24 los autores muestran la formación de cavidades virtuales a partir de moléculas de agua ocluidas en los poros de una estructura mesoporosa (A). Estas cavidades son posteriormente ocupadas por moléculas de CO_2 (B). Conforme más moléculas de CO_2 se hospedan en las cavidades virtuales, algunas moléculas de agua son desplazadas fuera de los poros (C). Ya que la remoción de agua de la red es un proceso endotérmico, la entalpía de adsorción (o absorción) de CO_2 es compensada por la entalpía de evaporación del agua, reduciendo así la entalpía global del proceso de captura de CO_2 .⁷⁵ Esto explica que la entalpía de adsorción (o absorción) se reduzca al aumentar la humedad relativa del medio tal como se muestra en la figura 5.15.

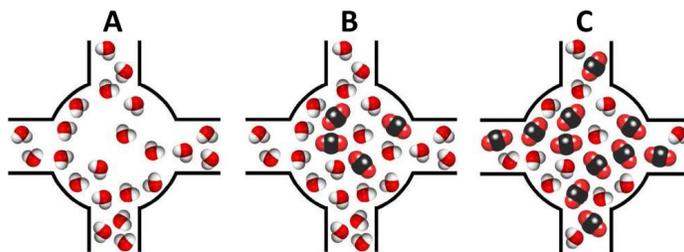


Figura 5.24 Mecanismo de adsorción de CO_2 en MIL-100(Fe) ante 40% de humedad relativa propuesto por Llewellyn y colaboradores: Formación de las cavidades virtuales (A); ocupación de CO_2 en las cavidades virtuales del sistema formado por agua y MIL-100(Fe) (B); y desplazamiento de moléculas de agua por CO_2 conforme (C).⁷⁵

En el caso de las estructuras microporosas, como UiO-66, los autores describen que se preserva inclusión de agua en los poros, así como los procesos simultáneos de captura de CO_2 y liberación de agua. De igual manera, la entalpía de adsorción (o absorción) de CO_2 se reduce al aumentar la humedad relativa del medio. No obstante, el estrecho diámetro del poro no permite la formación de cavidades virtuales en la misma forma que en el mesoporo, y en consecuencia, no se observa un aumento en la capacidad de captura de CO_2 (figura 5.25).

Llewellyn y colaboradores sugieren que el CO_2 desplaza a las moléculas de agua contenidas dentro de los poros de UiO-66.⁷⁵

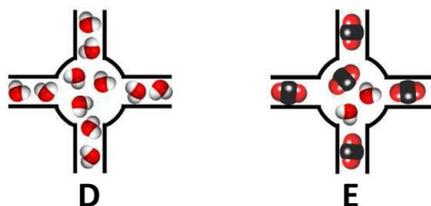


Figura 5.25 Mecanismo de adsorción de CO_2 en UiO-66 ante 40% de humedad relativa propuesto por Llewellyn y colaboradores: Llenado de los poros por agua (D); y desplazamiento de moléculas de agua por moléculas de CO_2 .⁷⁵

Finalmente, los autores analizan los resultados experimentales análogos con la zeolita microporosa NaX. A 3% de humedad relativa, ésta captura alrededor de 221 mg/g de CO_2 , pero a 40%, solamente captura 54 mg/g. Ante estos datos, los autores concluyen que el aumento en la capacidad de captura de CO_2 es un fenómeno exclusivo de las estructuras mesoporosas.⁷⁵

6. Red metal-orgánica NOTT-400.

El material NOTT-400, sintetizado y caracterizado por primera en el grupo de M. Schröder, es una red metal-orgánica compuesta por 3 tipos de tectones: Sc^{3+} , OH^- y difenil-3,5,3',5'-tetracarboxilato (figura 6.1).⁴⁹ Los iones Sc^{3+} y OH^- , en conjunción con los átomos de oxígeno del ligante orgánico, generan una SBU periódica en una dimensión. Esta SBU forma pilares, los cuales están interconectados por la estructura de carbono del ligante orgánico. Estos ligantes componen las paredes de microporos paralelos, similares a canales cuadrados.

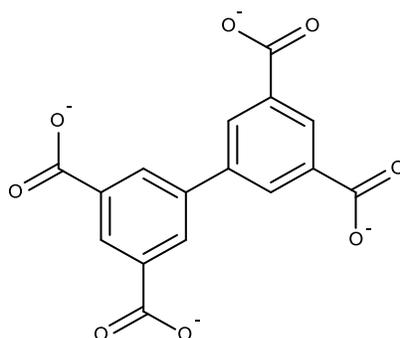


Figura 6.1 Ligante orgánico de NOTT-400.

El ligante difenil-3,5,3',5'-tetracarboxilato (o BPTC^{4-}) es un ligante tetradentado. Puede notarse que, debido a la rigidez de la estructura del ligante orgánico, los grupos quelantes difícilmente pueden estar coordinados al mismo centro metálico, por lo que éste es un ligante divergente. Existen otras redes metal-orgánicas que contienen BPTC^{4-} , como la red CPF-1, sintetizada con magnesio;⁸¹ CPF-2, sintetizada con zinc;⁸¹ InOF-1, sintetizada con indio;⁸² NOTT-300, sintetizada con aluminio;³⁹ MOF-501 y MOF-502, estructuras isoreticulares que se interconvierten con la presencia o ausencia de moléculas hospedadas en los poros de la red, sintetizadas con cobalto;⁸³ o la red metal-orgánica NOTT-100 (también llamada MOF-505), sintetizada con cobre.^{84,85}

Pese a su escasa frecuencia, la utilización de escandio en la síntesis de redes metal-orgánicas es particularmente atractiva en varios aspectos. Claramente, el uso de metales ligeros como éste aumenta la capacidad de captura por unidad de peso con respecto a otras redes metal-orgánicas iso-estructurales con metales más pesados. No obstante, el mayor atractivo del uso de escandio reside en sus características químicas.

La labilidad para las reacciones de intercambio de ligantes en el ión Sc^{3+} está favorecida por los siguientes aportes:

- El ión Sc^{3+} es el ión con carga 3^+ más grande de la primera serie de transición debido a la contracción periódica de la primera serie de transición (*contracción del bloque d* o *contracción escándida*).⁸⁶⁻⁸⁹
- La configuración electrónica del ión Sc^{3+} (configuración [Ar]) causa que, a diferencia de los casos con otros metales de transición (véase apéndice 1), la energía de estabilización del campo ligante no tenga los aportes energéticos relacionados con los orbitales *d* durante las reacciones de sustitución de ligantes.⁹⁰

La labilidad del ión Sc^{3+} en reacciones de intercambio de ligantes permite la síntesis de redes metal-orgánicas a temperaturas relativamente bajas. De esta forma, la presión dentro de los tubos de presión también es baja, reduciendo así los riesgos de accidentes, y tal como se explica en la sección 11.2, una menor temperatura durante el proceso de síntesis lleva a cristales y granos de mayor tamaño. Esto tiene la ventaja técnica de permitir la separación de los cristales mediante el uso de papeles filtro convencionales.

Con respecto a la estabilidad de las redes metal-orgánicas con SBU a base de escandio, tres aspectos sobresalen:

- El enlace Sc-O es altamente energético comparado con otros enlaces M-O (tabla 5.1).⁶⁴
- Los compuestos de coordinación con escandio suelen adoptar geometrías octaédricas (tabla 6.1).⁹⁰ El alto número de coordinación en los metales de la SBU está relacionado con la estabilidad al agua, pues el impedimento estérico alrededor de los metales impide las reacciones de desplazamiento de ligante e hidrólisis a través del mecanismo de activación asociativa (sección 11.3).⁶³

Número de coordinación.	Número de estructuras.
3	13
4	17
5	10
6	33
7	10
8	10
9	2

Tabla 6.1 Frecuencia de número de coordinación de escandio.⁹⁰

- Los altos estados de oxidación en los metales que conforman la SBU en las redes metal-orgánicas están relacionados con la estabilidad de éstas ante el agua (sección 5.1),⁶³ lo que hace al ión Sc^{3+} un buen candidato para sintetizar redes metal-orgánicas estables a la humedad.

La estructura y la topología del material NOTT-400 se encuentran descritas con profundidad en el apéndice 3.

7. Objetivos.

- Determinar la capacidad de captura de CO₂ del material NOTT-400 en medio anhidro.
- Asociar la capacidad de captura de CO₂ del material NOTT-400 en medio anhidro con características funcionales y morfológicas en éste.
- Comprobar la estabilidad de la red metal-orgánica NOTT-400 ante H₂O.
- Relacionar el comportamiento de NOTT-400 ante H₂O con las características estructurales de éste.
- Determinar la captura de H₂O por NOTT-400 expuesto a una atmósfera de N₂ con 40% de humedad relativa.
- Determinar la captura de CO₂ y H₂O por NOTT-400 expuesto a una atmósfera de CO₂ con 40% de humedad relativa.
- Integrar los conocimientos relacionados con la captura de CO₂ y H₂O en redes metal-orgánicas, con el fenómeno de solubilidad de CO₂ aumentada, y con el acomodo de las moléculas de agua dentro de los poros de redes metal-orgánicas, para elucidar los mecanismos y factores que dan lugar al fenómeno de solubilidad aumentada de CO₂ en H₂O, cuando las moléculas de ésta se encuentran confinadas dentro de los poros del material NOTT-400.

8. Resultados y discusión.

De la reacción de síntesis de NOTT-400 se obtiene un polvo blanco dentro del cual difícilmente pueden reconocerse cristales, y por lo tanto no puede analizarse la estructura cristalina de éstos mediante las técnicas convencionales de difracción de rayos-X de monocristal. Como se menciona en la sección 11.2, el tamaño pequeño de los cristales de esta clase de materiales se debe a que la barrera energética para formar embriones de cristales con radio superior al crítico es baja. A partir de la estructura cristalina resuelta por el grupo de M. Schröder⁴⁹ mediante radiación de sincrotón, se calcula el difractograma de polvos^{xxviii} (figura 8.1a), el cual se compara con el difractograma obtenido en el laboratorio. En el difractograma calculado, el pico característico corresponde al plano (110), en el cual reside la mayor densidad electrónica como se muestra en la figura 8.1b.

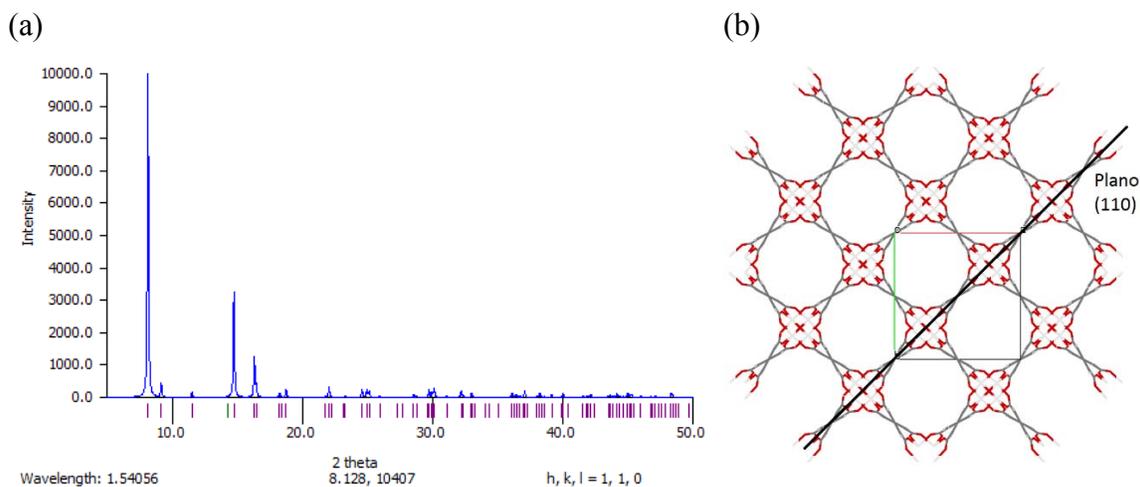


Figura 8.1 Difractograma calculado para el material NOTT-400 a partir de los datos cristalográficos en la literatura (a), la intensidad de las señales varía dependiendo de las condiciones experimentales. Vista de la estructura NOTT-400 desde el plano (001) en la que se denota el plano (110) cuya difracción corresponde a la señal característica (b).

Las señales de los difractogramas del producto de reacción, así como del producto después del intercambio de disolventes con acetona (desolvatado) coinciden, reflejando la preservación de la estructura cristalina (figura 8.2).

^{xxviii} Generado con el programa Mercury 3.3.

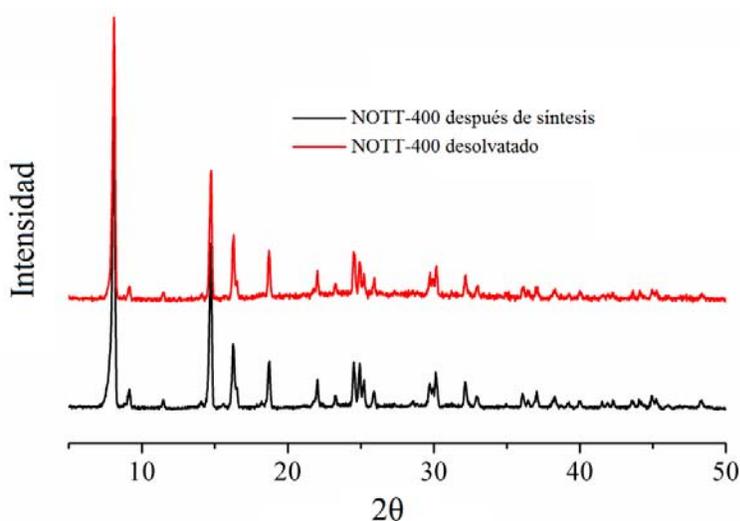


Figura 8.2 Comparación de los difractogramas de NOTT-400 justo tras la síntesis y NOTT-400 desolvado con acetona.

Existe, de igual manera, coincidencia entre las señales del difractograma tras el intercambio con acetona y las señales calculadas a partir de la resolución estructural de NOTT-400 reportada por el grupo de M. Schröder (figura 8.3).⁴⁹

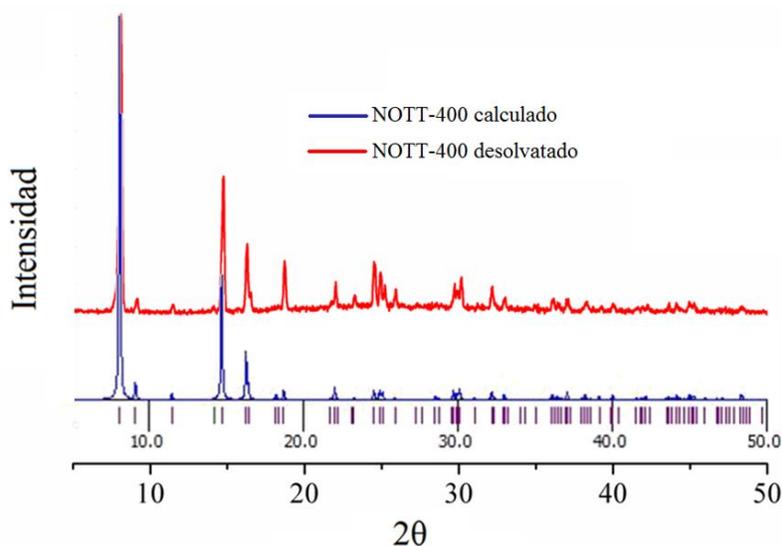


Figura 8.3 Comparación entre el difractograma obtenido mediante la síntesis mencionada y el difractograma calculado a partir de los datos cristalográficos reportados en la literatura.⁴⁹ Las diferencias en la altura y el ancho de las señales pueden deberse a la anisotropía de la forma de los cristales y al tamaño de los dominios.⁹¹ Por las características del equipo, la intensidad de las señales depende también de la cantidad de muestra.

De acuerdo con el análisis termogravimétrico, la temperatura de descomposición del material sintetizado es consistente con la reportada en la literatura para la red metal-orgánica NOTT-400 (alrededor de 500 °C, líneas negras en las imágenes (a) y (b) de la figura 8.4). Así mismo, el área superficial BET del producto sometido al intercambio de disolventes con

acetona coincide con la reportada en la literatura (determinada: $1355 \text{ m}^2/\text{g}$; literatura:⁴⁹ $1356 \text{ m}^2/\text{g}$). El primer cambio en el peso del material NOTT-400 después de la síntesis ($\sim 200^\circ\text{C}$) y después del intercambio de disolventes con acetona ($\sim 150^\circ\text{C}$) corresponde a la liberación de las moléculas de disolventes ocluidas en la estructura.

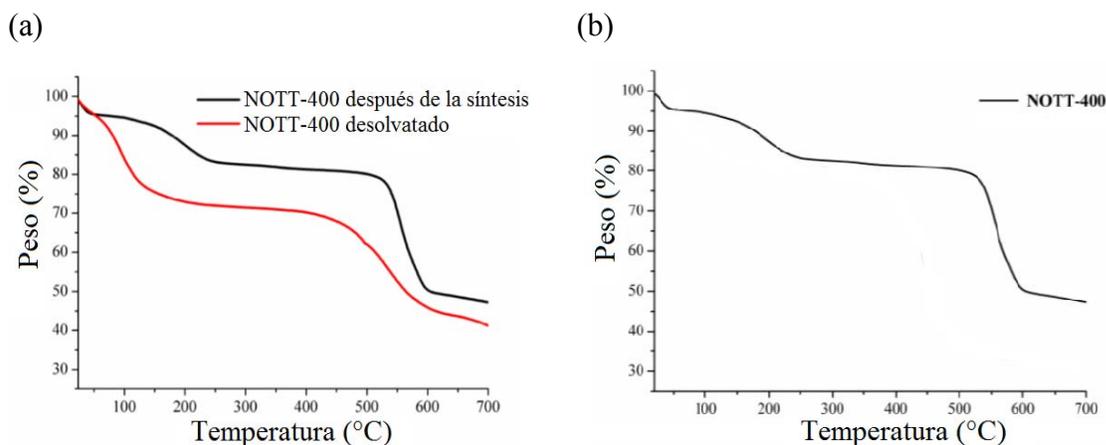


Figura 8.4 Termogarama obtenido del material NOTT-400 después de la síntesis (negro) y después del intercambio de disolventes con acetona (rojo) (a); termograma reportado en la literatura de NOTT-400 (b).

A partir de la similitud entre las propiedades determinadas del producto de la síntesis mencionada anteriormente y aquellas reportadas en la literatura, se concluye que el producto de reacción corresponde efectivamente al material NOTT-400.

8.1. Captura de CO_2 en NOTT-400 en medio anhidro.

Los resultados de la captura de 30 a 100°C se muestran en la figura 8.5a. La mayor adsorción ($\sim 4.3\%$ en peso) ocurre a 30°C , reduciéndose conforme la temperatura aumenta. En la imagen (b) de la figura 8.5 se muestran los difractogramas de las muestras después de las determinaciones, los cuales evidencian que la estructura cristalina del material se preserva durante las fases de activación, nivelación y medición (véase sección correspondiente a la metodología).

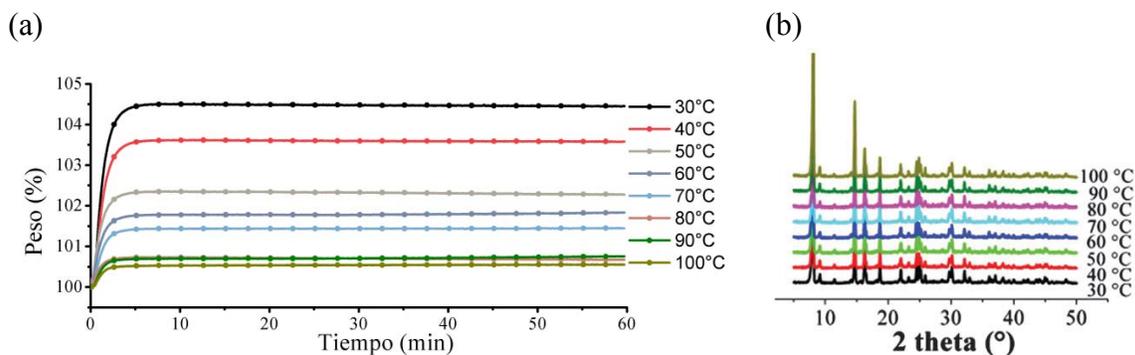


Figura 8.5 Captura de CO₂ en el material NOT-400 en función de la temperatura (a), difractogramas correspondientes a cada muestra determinados después de las mediciones (b).

En la figura 8.6 se muestra la posición del material NOTT-400 referente a su área superficial y capacidad de captura de CO₂ sobre los datos de otras redes metal-orgánicas (previamente mostrados en la sección 4.1). En relación con otras redes metal-orgánicas, la captura de CO₂ de NOTT-400 en condiciones atmosféricas es baja: De todas las redes metal-orgánicas con área superficial entre 1000 y 2000 m²/g, este material es uno de los más deficientes en la captura de CO₂, existiendo redes metal-orgánicas con capacidades de CO₂ más de ocho veces mayores.

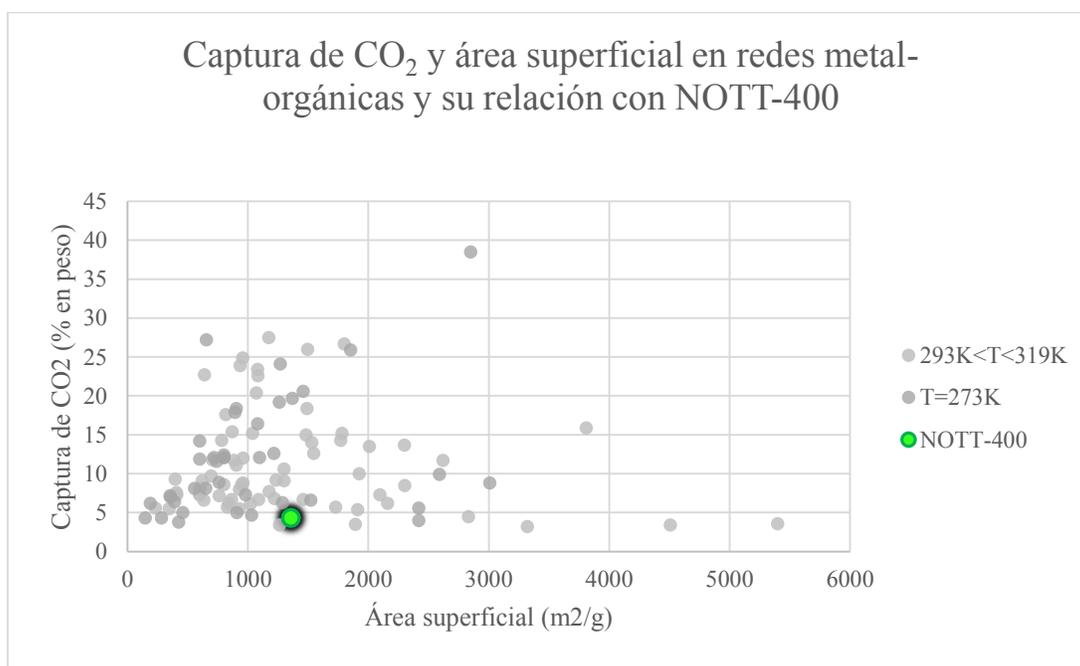


Figura 8.6 Captura de CO₂ y área superficial en redes metal-orgánicas y su relación con NOTT-400.⁵

La red metal-orgánica NOTT-300 es isoestructural a NOTT-400, difiriendo únicamente en el ión metálico: NOTT-300 contiene Al³⁺ y NOTT-400, Sc³⁺. Por tal razón, la

información relacionada con el sitio de anclaje y los mecanismos mediante los cuales ocurre la captura de CO₂ en el material NOTT-300 puede razonablemente ser extrapolada al material NOTT-400. El grupo de investigación de M. Schröder analizó experimental y computacionalmente (mediante DFT/Monte Carlo grancanónico) la captura de CO₂ en el material NOTT-300, identificando que el proceso ocurre a través de la adsorción de las moléculas de CO₂ sobre los grupos hidroxilo que conectan a los iones Al³⁺.³⁹ La asociación de CO₂ sobre el sitio de anclaje es reforzada débilmente por la interacción entre los átomos de oxígeno en las moléculas de CO₂ y los de hidrógeno sobre los anillos aromáticos del ligante orgánico.³⁹ En el acomodo preferencial de CO₂ sobre el sitio de anclaje, la interacción entre los átomos de oxígeno en la SBU inorgánica y el átomo de carbono central en CO₂ no influye en la adsorción de CO₂ debido a la distancia entre éstos.

En un cristal perfecto, cada protón de cada grupo hidroxilo en la SBU periódica de la red metal-orgánica NOTT-300 conformaría un grupo funcional disponible para la interacción con los oxígenos de las moléculas de dióxido de carbono (figura 8.7). Claramente la ocurrencia de estos defectos tiene un aporte termodinámico; no obstante, como se menciona en el apéndice 1 (sección 11), las características estructurales de las redes metal-orgánicas dependen ampliamente de efectos cinéticos, y por lo tanto las condiciones de reacción repercuten drásticamente en el número de defectos estructurales, la superficie accesible y en la capacidad de captura de CO₂. Por ejemplo, en el material HKUST-1, el área superficial BET puede variar desde 857 hasta 2211 m²/g dependiendo del método de síntesis.⁵ Asimismo, la capacidad de captura de CO₂ en condiciones atmosféricas puede diferir por la misma razón desde 6.2 hasta 19.8 por ciento en peso.⁵

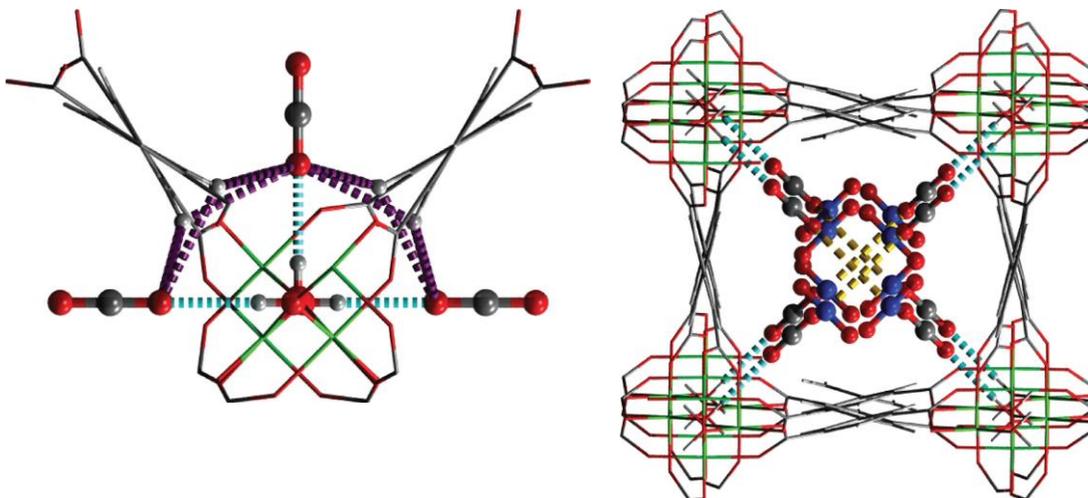


Figura 8.7 Sitios de anclaje para CO_2 en el material NOTT-300.³⁹

Asumiendo que en NOTT-400 cada grupo $\mu_2\text{-OH}$ también representa un sitio accesible de anclaje para CO_2 , es posible estimar el nivel de ocupación (θ) de tales sitios a partir de la masa molar de la unidad formular de NOTT-400^{xxix} y del aumento en peso bajo la atmósfera de CO_2 (tabla 8.1). Claramente, la exactitud de estos datos está sujeta a la accesibilidad real a los sitios de anclaje. Una fracción de la superficie del material, y por lo tanto una fracción de los sitios de anclaje para CO_2 se encuentran inaccesibles debido a defectos cristalinos y a impurezas ocluidas en los canales. Las moléculas de CO_2 adsorbidas por la muestra se encuentran repartidas en un menor número de sitios de anclaje conforme una mayor fracción del área superficial del material se encuentra inaccesible. En este sentido, conforme disminuye el área accesible en el material, un mismo aumento en peso debido a la adsorción de CO_2 representa un mayor nivel de ocupación en los sitios accesibles (θ). Es decir, ante un mismo aumento en peso de CO_2 , un menor número de sitios de anclaje accesibles representa una mayor ocupación de los sitios accesibles (θ).

^{xxix} Como se menciona en la sección 3, cada cristal de una red metal-orgánica conforma una sola molécula. Por tal razón, la masa molar asociada a NOTT-400 corresponde a una fracción de la estructura y no, al peso molecular. La masa molar de la unidad formular $\text{Sc}_2\text{BPTC}(\text{OH})_2$ es 450.14 g/mol y cada unidad formular contiene dos sitios de anclaje.

T (°C)	θ (%)
30	22.0
40	18.4
50	11.8
60	9.2
70	7.4
80	3.6
90	3.7
100	2.7

Tabla 8.1 Ocupación (θ) porcentual de los sitios de anclaje por CO₂ asumiendo la accesibilidad a todos los sitios de anclaje en la estructura.

A partir del nivel de ocupación calculado, es posible determinar algunas variables termodinámicas del proceso de adsorción al combinar las ecuaciones 12.3 (isoterma de Langmuir) y 4.4 para obtener la siguiente ecuación:^{xxx}

$$\ln\left(\frac{\theta}{\frac{P}{P_0}(1-\theta)}\right) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (8.1)$$

P es la presión parcial de CO₂ y P_0 es la presión de CO₂ en el estado estándar (1 atm). Estrictamente, ΔH y ΔS dependen de la temperatura y la ecuación (8.1) es válida en intervalos de temperatura infinitamente pequeños. Al asumir la hipótesis de que la variación en estos parámetros es mínima entre 30 y 100 °C, se grafica el lado izquierdo de la ecuación (8.1) como función de $\frac{1}{T}$. Tras realizar la regresión lineal correspondiente, mostrada en la figura 8.8, se encuentra un índice de correlación $R^2=0.99$, el cual confirma la hipótesis mencionada. A partir de la derivada y la ordenada al origen de esta regresión lineal es posible aproximar la entalpía y la entropía de adsorción de CO₂ sobre la superficie interna de los poros de NOTT-400. Tómese en consideración que en la Ciudad de México, donde se realizó la

^{xxx} De la ecuación 12.3 se obtiene:

$$K = \frac{\theta}{\frac{P}{P_0}(1-\theta)}$$

Al sustituir K en la ecuación 4.4 por esta expresión se obtiene la ecuación 8.1. Si en vez de conservar la presión constante, se conserva θ constante, de esta ecuación se puede derivar la ecuación convencional para determinar el calor isostérico de adsorción:

$$\bar{q} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_n$$

Tal como se mencionó en la sección 4, diferentes fuentes asignan signos distintos (positivo o negativo) al calor de adsorción.⁵

determinación de la captura de CO₂ por NOTT-400, la presión atmosférica oscila los 583.8 mmHg, o 0.7682 atm.⁹²

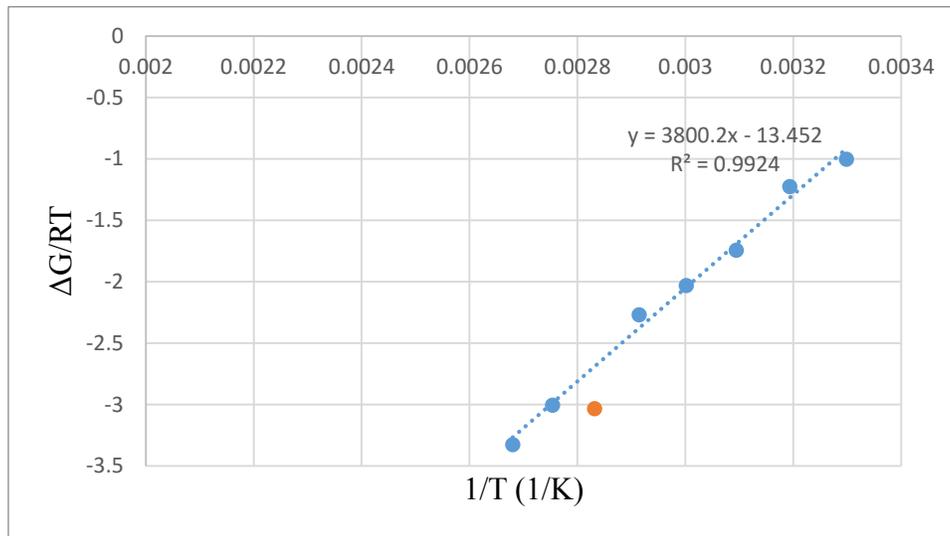


Figura 8.8 Gráfica para obtener la entropía y la entalpía de adsorción de CO₂ en NOTT-400. Se excluye del cálculo al punto correspondiente a la adsorción a 80°C debido a su anomalía.

Ya que la ocupación (θ) depende del número de sitios accesibles de anclaje, es posible realizar este cálculo asumiendo diferentes fracciones de sitios accesibles de anclaje. Para esto se parte inicialmente de las siguientes ecuaciones:

$$\theta = \frac{n_{CO_2}}{n_{sitios\ totales}} \quad (8.2)$$

$$\theta_{corregida} = \frac{n_{CO_2}}{n_{sitios\ accesibles}} \quad (8.3)$$

La corrección debida a la inaccesibilidad a los sitios de anclaje se logra mediante la inclusión de una constante de proporcionalidad k , la cual relaciona los sitios totales con los sitios de anclaje accesibles:

$$n_{sitios\ accesibles} = k n_{sitios\ totales} \quad (8.4)$$

En este sentido, k es la fracción de sitios accesibles, es decir:

$$k = \frac{\% \text{ de sitios accesibles}}{100} \quad (8.5)$$

Al incluir la ecuación 8.4 en a 8.3 se obtiene:

$$\theta_{\text{corregida}} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{sitios accesibles}}} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{k n_{\text{sitios totales}}} = \frac{\theta}{k} \quad (8.6)$$

Los valores de la ocupación corregida se introducen en la ecuación 8.1, para obtener la entalpía y la entropía de adsorción corregidas realizando la regresión lineal correspondiente a la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{\theta_{\text{corregida}}}{\frac{P}{P_0}(1 - \theta_{\text{corregida}})}\right) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (8.7)$$

Los resultados de esta serie de cálculos se encuentran en la tabla 8.2. Al calcular la incertidumbre de la pendiente y de la intersección con el eje y, se logra estimar el error aleatorio asociado a la medición tanto de la entropía como de la entalpía ($u(\Delta S)$ y $u(\Delta H)$ correspondientemente).^{xxxii} Ya que la entropía y entalpía de adsorción dependen del logaritmo natural de la ocupación, y no directamente de su magnitud, la contribución de las variaciones en el porcentaje de sitios accesibles de anclaje (de 75 a 100%) es menor al error asociado a la medición. Ante estos resultados se concluye que la entalpía de adsorción es aproximadamente -32 ± 3 kJ/mol, mientras la entropía de adsorción es -112 ± 9 J/mol K. Para el cálculo de la incertidumbre se utiliza un factor de cobertura $t=2.57$ asociado a un intervalo de confianza de 95% para una distribución t con dos colas y 5 grados de libertad. Este número de grados de libertad proviene de la regresión lineal mostrada en la figura 8.8, la cual se construye con 7 puntos y de la cual se obtienen 2 variables. Por la austeridad del método, la incertidumbre se muestra únicamente con una cifra significativa.

% de sitios accesibles	ΔH (kJ/mol)	$u(\Delta H)$ (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)	$u(\Delta S)$ (J/mol K)
100	-31.6	1.2	-111.8	3.7
95	-31.8	1.2	-111.9	3.7
90	-32.0	1.2	-112.0	3.7
85	-32.2	1.2	-112.1	3.6
80	-32.5	1.2	-112.3	3.6
75	-32.8	1.2	-112.6	3.6

Tabla 8.2 Entalpías y entropías de adsorción corregidas ante diferentes fracciones de sitios de anclaje accesibles.

^{xxxii} Estrictamente, los resultados no se ven únicamente afectados por el error aleatorio, sino por la variabilidad de ΔH y ΔS ante la temperatura y el nivel de ocupación de los sitios de anclaje. Ya que no se observa una tendencia clara en la desviación de los puntos, se asume que el error aleatorio de la medición constituye el principal aporte de las desviaciones.

La entalpía de adsorción de CO₂ determinada para NOTT-400 en este cálculo, es muy similar a la entalpía de adsorción de CO₂ de NOTT-300 estimada por M. Schröder y colaboradores (-27 a -30 kJ/mol).³⁹ Ambos valores de entalpía de adsorción se encuentran en el intervalo esperado para la interacción dipolo-cuadrupolo (sección 4.2). La consistencia entre estos resultados es una evidencia de que la captura de CO₂ en ambas sustancias ocurre a través de mecanismos similares.

En el caso de NOTT-400, la entalpía de adsorción es muy similar al valor óptimo (estimado por Yildirim y colaboradores)¹⁰ y el número de sitios de anclaje es muy elevado (8 por cada celda unitaria o 4.44 mmol por gramo) pero, al mismo tiempo, la capacidad de captura de CO₂ es muy baja en comparación con otras redes metal-orgánicas. Así, NOTT-400 tiene una baja capacidad de captura de CO₂ en condiciones atmosféricas, pese a poseer las características estructurales y termodinámicas que convencionalmente conducen a mejores desempeños en la captura de CO₂.

En el estudio de Yildirim y colaboradores,¹⁰ se asume que -80 J/mol K es un valor representativo de las entropías de adsorción de CO₂ y a partir de este valor se estima la entalpía de adsorción óptima. Comparativamente, una red metal-orgánica con entalpía de adsorción de -32 kJ/mol, como NOTT-400, debería tener en condiciones atmosféricas una ocupación de CO₂ en los sitios de anclaje de alrededor de 95% (considerando una entropía de -80 J/mol K). NOTT-400 presenta, no obstante, únicamente el 22%. El cálculo de Yildirim y colaboradores debe ser interpretado con las reservas correspondientes que surgen ante la variabilidad de la entropía de adsorción. Es decir, la entalpía de adsorción de CO₂ óptima en una red metal-orgánica depende de la entropía de adsorción de CO₂. A partir de la ecuación 4.10 (sección 4.2), es posible generalizar el cálculo de Yildirim y colaboradores para estimar la entalpía óptima de adsorción como una función de la entropía de adsorción. La gráfica correspondiente a este cálculo se muestra en la figura 8.9.^{xxxii}

^{xxxii} Se muestran tanto los resultados del cálculo para la técnica VSA, como PSA; sin embargo, la aplicabilidad del modelo de Langmuir (y en consecuencia, la de la ecuación 8.7) es cuestionable a altas presiones (PSA) debido al aumento en la interacción entre moléculas de CO₂.

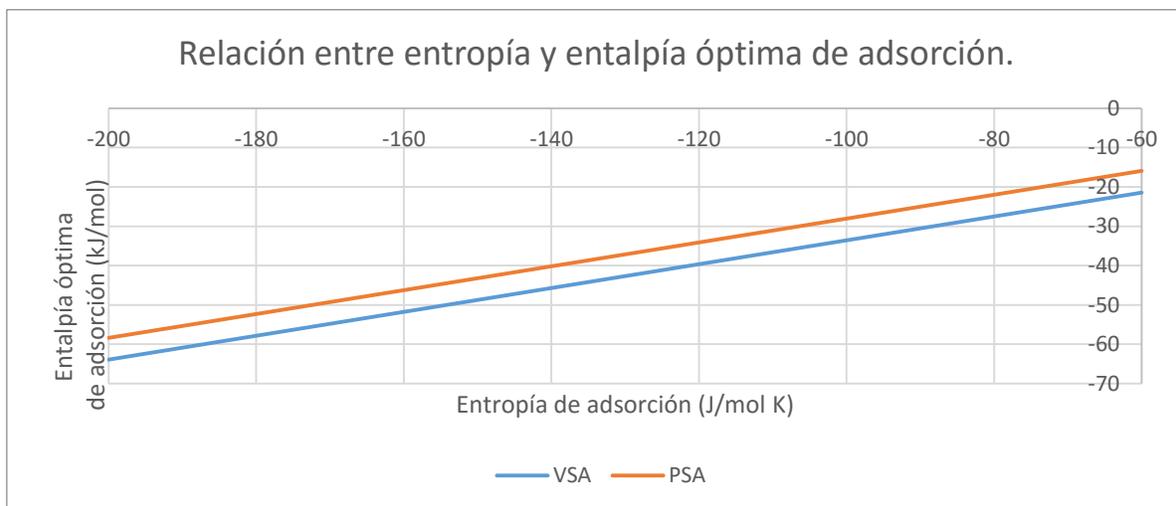


Figura 8.9 Relación entre entropía y entalpía óptima de adsorción.

Una red metal-orgánica que presentase la entropía de adsorción de CO₂ de NOTT-400 (-112 J/mol K) requeriría una entalpía de adsorción de -37 kJ/mol (y no de -32 kJ/mol) para mostrar una captura máxima de CO₂ mediante la técnica VSA. De forma análoga, mediante la técnica VSA, una red metal-orgánica que presentara la entalpía de adsorción de CO₂ de NOTT-400 (-32 kJ/mol) mostraría una entalpía óptima, únicamente si la entropía de adsorción fuera -95 J/mol K (y no -112 J/mol K).

De acuerdo con Alan M. Myers,⁹³ el valor absoluto de la entropía de adsorción de una molécula en diversos materiales aumenta conforme se reduce el tamaño del poro, debido a impedimentos estéricos para la rotación y translación de la molécula. Este concepto se describe en la figura 8.10. A la izquierda se muestran 3 casos de CO₂ adsorbidos sobre sitios de anclaje. En el caso (a), el CO₂ adsorbido tiene poca libertad de movimiento, de forma que los modos vibracionales, rotacionales y traslacionales se encuentran impedidos estéricamente. La entropía en el caso (a) es baja debido al impedimento. En el caso (b), el CO₂ tiene una mayor libertad de movimiento que en el caso (a) y, por lo tanto, los modos vibracionales, rotacionales y traslacionales se encuentran menos impedidos. Como consecuencia, la entropía del caso (b) es mayor a la del caso (a). En el caso (c), los modos vibracionales, rotacionales y traslacionales de las moléculas de CO₂ tienen aún menos impedimentos estéricos que en el caso (b), y por lo tanto su entropía es mayor. En el centro, la barra representa la entropía de sólido adsorbente y del CO₂ libre. La entropía del CO₂ gaseoso es mucho mayor que la del adsorbente sólido, por lo que representa la mayor

contribución a la entropía total de los reactivos. A la derecha, las barras amarillas representan la entropía del proceso de adsorción. Partiendo de la entropía de los productos (zona celeste en las barras a la derecha) y restando la entropía de los reactivos (barra central), se obtiene la entropía de adsorción (sección amarilla de las barras a la derecha). Se muestra que los procesos de adsorción con valores más negativos, son aquellos en los que existe un mayor impedimento estérico a los modos vibracionales, rotacionales y traslacionales.

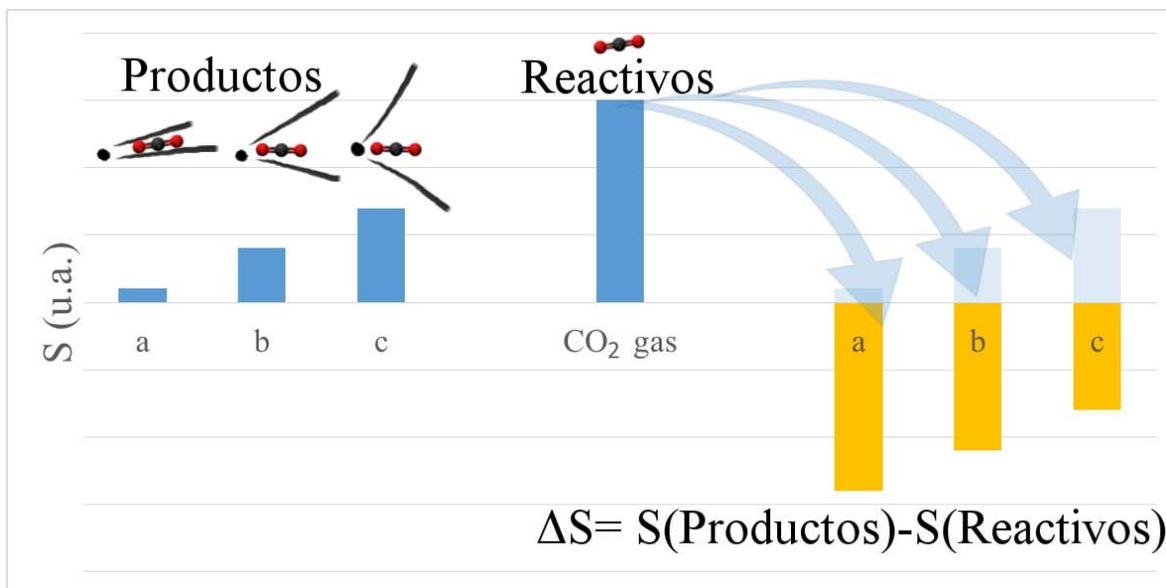


Figura 8.10 Relación del impedimento en los modos vibracionales, rotacionales y traslacionales de CO₂ en el sitio de anclaje con la entropía de adsorción.

Ésta podría ser la razón de la alta entropía de adsorción de CO₂ en el material NOTT-400: En el material NOTT-300 (isoestructural a NOTT-400) el tamaño de poro es aún menor y muestra un valor absoluto de entropía de adsorción de CO₂ mayor (tabla 8.3).

	NOTT-300	NOTT-400
Diámetro (Å)	6.5	8.1
Entropía de adsorción de CO₂ (J/mol K)	-165	-112

Tabla 8.3 Comparación del tamaño de poro y las entropías de adsorción de CO₂ en NOTT-400 y NOTT-300.³⁹

8.2. El agua y la red metal-orgánica NOTT-400.

En la figura 8.11, se muestran los difractogramas que corresponden a la prueba de estabilidad al agua de NOTT-400 descrita en la sección 10. En éstos puede apreciarse la coincidencia de las señales, lo cual evidencia la preservación estructural del material expuesto al agua.

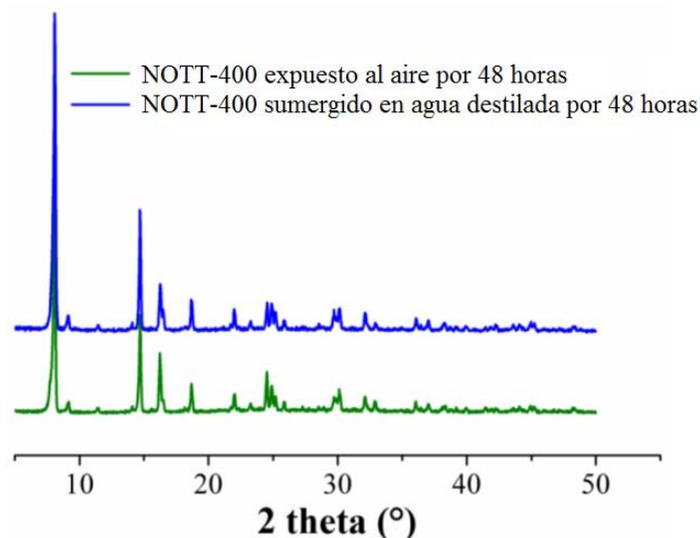


Figura 8.11 Difractogramas de rayos-X de polvos de NOTT-400 expuesto al aire y NOTT-400 sumergido en agua destilada durante 48 horas.

Como se describe al inicio de la sección 5, la alta energía de disociación del enlace Sc-O, la carga 3^+ del ión de escandio y la geometría octaédrica que suelen tener los compuestos de coordinación de escandio, le confieren a la red metal-orgánica NOTT-400 las características que tendencialmente conducen a redes metal-orgánicas estables ante el agua. En la figura 8.12 se muestra la SBU inorgánica de NOTT-400 en su representación atómica, donde cada núcleo metálico se encuentra hexa-coordinado.

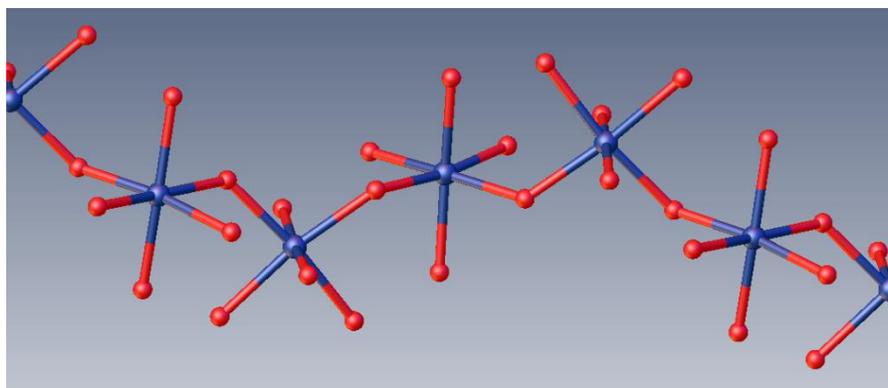


Figura 8.12 Entorno de coordinación de los iones de Sc^{3+} en la SBU de NOTT-400.

Los resultados del análisis de captura de agua en condiciones de 40% de humedad relativa se muestran en la figura 8.13. Esta humedad fue seleccionada con el fin de poder comparar los resultados experimentales de esta investigación con los resultados de otras

investigaciones similares.⁷⁵ NOTT-400 mostró un incremento en peso del $41.80 \pm 0.04\%$ ^{xxxiii} en estas condiciones. Ya que a presión atmosférica y temperatura cercana a la ambiental se espera que únicamente una mínima fracción de nitrógeno gaseoso sea adsorbida, es prudente asumir que prácticamente la totalidad del aumento en peso corresponde a la captura de agua.

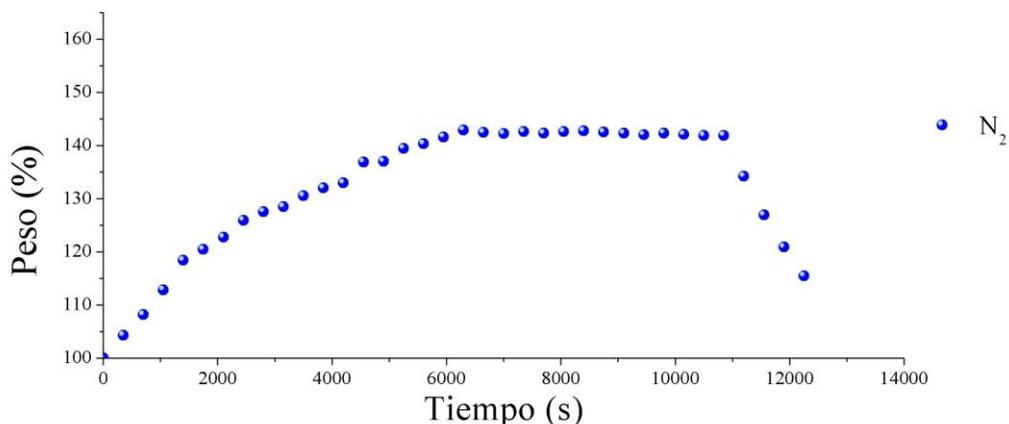


Figura 8.13 Aumento en peso de la muestra de NOTT-400 bajo condiciones de 40% de humedad relativa en atmósfera de nitrógeno.

A partir de los datos del volumen total de poro y de la cantidad de agua capturada por la muestra, es posible estimar de manera aproximada la concentración de agua dentro de los poros de un material. Considerando que el volumen total de poro de NOTT-400 es de $0.56 \text{ cm}^3/\text{g}$,⁴⁹ 42.5% de aumento en peso por captura de agua implica que ésta se encuentra en una concentración de $\sim 0.76 \text{ g}/\text{cm}^3$, lo cual representa el 76% de la concentración máxima de agua posible.^{xxxiv} Esto implica la existencia de cavidades similares a las expuestas en las secciones 5.4 y 5.5; no obstante, no se cuenta con la información necesaria para deducir la forma o

^{xxxiii} Calculado con las 10 mediciones previas a la desorción y utilizando un factor de cobertura $t=2.262157163$ asociado a un intervalo de confianza de 95% para una distribución t con dos colas y 9 grados de libertad.

^{xxxiv} En las determinaciones del volumen total de poro mediante el análisis de adsorción de nitrógeno se asume que el empaquetamiento de las moléculas de nitrógeno es igual de denso que en el nitrógeno líquido. El empaquetamiento real de las moléculas de nitrógeno dentro de los poros de un material, y su densidad correspondiente, no puede ser estimado con exactitud; no obstante, su densidad en el micro-poro es siempre menor a la densidad en estado líquido. La consecuencia de esto es una subestimación al volumen total de poro. En NOTT-400 el volumen de poro es forzosamente mayor $0.56 \text{ cm}^3/\text{g}$ y, por lo tanto, el volumen en el poro ocupado por agua es menor al 76%. Este dato funge como límite superior a la ocupación espacial de agua dentro de los poros del material y no, como un dato preciso.

contenido de estas cavidades, las cuales representan al menos el 24% del espacio dentro de los poros de NOTT-400.^{xxxv}

Existe información disponible, que pese a ser insuficiente para describir completamente el ordenamiento de las moléculas de agua dentro de los poros de la red metal-orgánica, es útil en la especulación de sus aspectos más generales. M. Schröder y colaboradores elucidaron la estructura del material NOTT-400 identificando regiones de densidad electrónica asociadas a moléculas de agua adsorbidas en la superficie del material.⁴⁹ La imagen de la figura 8.14, fue realizada a partir de los datos cristalográficos reportados por M. Schröder y colaboradores y en ésta se muestra que el sitio de anclaje para tales moléculas de agua se conforma por el grupo μ_2 -OH de la SBU inorgánica.

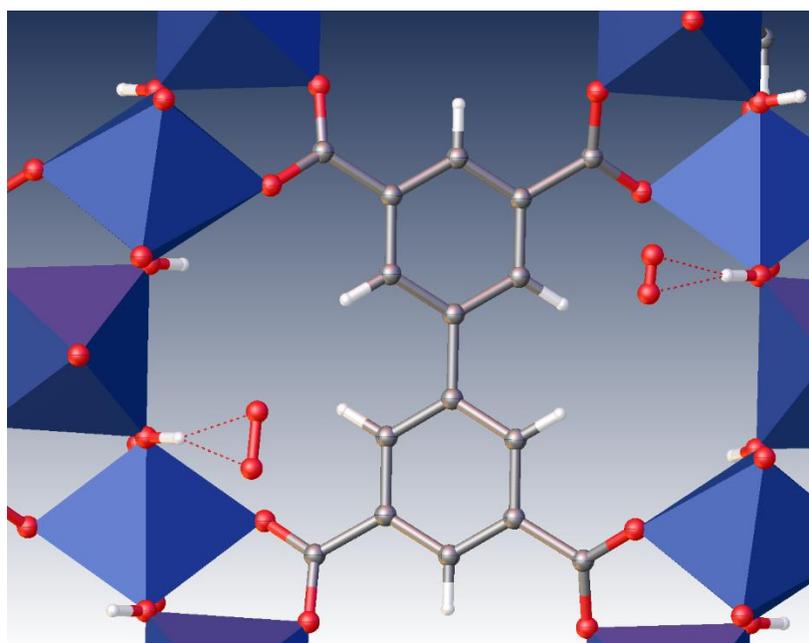


Figura 8.14 Sitios de anclaje de las moléculas de H₂O en NOTT-400. El análisis cristalográfico no permite una elucidación precisa de la posición de las moléculas de agua. Por tal razón se muestran como átomos de oxígeno independientes.

^{xxxv} Al exponer la muestra a un medio con 40% de humedad relativa, el aumento en peso continúa hasta transcurridos 100 minutos (figura 8.13). El tiempo necesario para lograr el equilibrio entre el CO₂ del medio y el material NOTT-400, tal como se muestra en la figura 6.6, es cercano a 5 minutos. Claramente el proceso de captura de agua es más lento que el de captura de CO₂. Esto se debe a dos factores. El primero reside en que 40% de humedad relativa a presión atmosférica y 30°C de temperatura se traduce a una concentración de aproximadamente 2% en mol de agua. El segundo, en que las moléculas de agua son retenidas más energéticamente por los sitios de anclaje que las moléculas de CO₂. Esto causa mayores tiempos de retención y, en consecuencia, una migración más lenta. Así mismo, el aumento en peso durante la adsorción de agua es menos homogéneo que durante la adsorción de CO₂, lo cual es explicable bajo los mismos términos. Si bien, la velocidad adsorción y desorción de agua y CO₂ en los adsorbentes sólidos es de interés científico y tecnológico, un estudio apropiado al respecto requiere otra clase de experimentos.

Küsgens y colaboradores realizaron la caracterización de una serie de redes metal-orgánicas (HKUST-1, MIL-100(Fe), MIL-101, DUT-4 y ZIF-8) mediante adsorción de agua, identificando inconsistencias entre el volumen de poro determinado mediante adsorción de nitrógeno y mediante adsorción de agua.⁹⁴ En este caso, el volumen total de poro determinado mediante adsorción de agua es menor al correspondiente a nitrógeno. Los autores explican este fenómeno de la misma forma que Walton y colaboradores:⁷⁰ Los grupos funcionales situados sobre la superficie del poro promueven distintos empaquetamientos de las moléculas de agua dentro del poro. Tal como se muestra en la figura 8.15, en condiciones de baja humedad relativa, las moléculas de agua se sitúan en los sitios de anclaje (A). Conforme aumenta la humedad relativa del medio, las moléculas de agua se ordenan en racimos situados sobre los sitios de anclaje (B), los cuales pueden interconectarse conforme la humedad relativa del medio aumenta (C).⁹⁴ Este fenómeno es llamado *efecto puenteante (bridging effect)*.⁹⁵

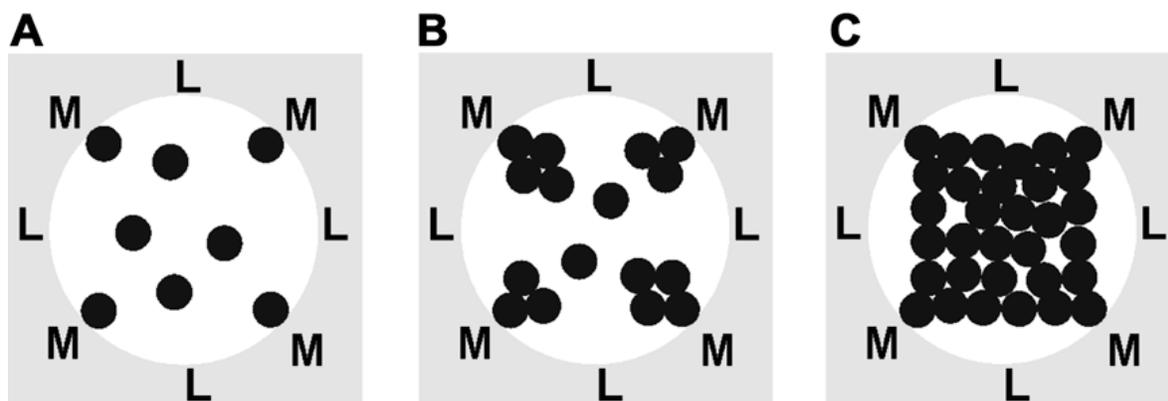


Figura 8.15 Efecto puenteante: Formación de racimos de moléculas de agua dentro de los poros y formación de las cavidades resultantes. Adsorción de moléculas de agua individuales en los sitios de anclaje (A), formación de cúmulos de agua debido a las interacciones por puente de hidrógeno (B), llenado del poro con cavidades entre los aglomerados de agua (C).⁹⁴

La imagen A de la figura 8.15 se asemeja a la estructura cristalográfica de NOTT-400 mostrada en la figura 8.14, en el sentido que ambas contienen moléculas de agua situadas sobre los sitios de anclaje. Sería entonces razonable especular que el espacio vacío en NOTT-400 bajo condiciones de 40% de humedad relativa sea similar a los escenarios B y C de la figura 8.15.

8.3. Captura de CO₂ en NOTT-400 en medio húmedo.

Los resultados del análisis de captura de dióxido de carbono y agua en condiciones de 40% de humedad relativa se muestran en la figura 8.16. NOTT-400 mostró un incremento en peso del $51.1 \pm 0.3\%$ ^{xxxvi} en estas condiciones. Ya que a presión atmosférica y temperatura cercana a la ambiental se espera que únicamente una mínima fracción de nitrógeno gaseoso sea adsorbida, es prudente asumir que prácticamente la totalidad de la diferencia en el aumento en peso bajo ambas condiciones sea igual a la captura de CO₂. Por tal razón, se estima que la captura total de CO₂ del material NOTT-400 inmerso en una atmósfera de CO₂ con 40% de humedad relativa de es $9.3 \pm 0.3\%$ en peso.^{xxxvii}

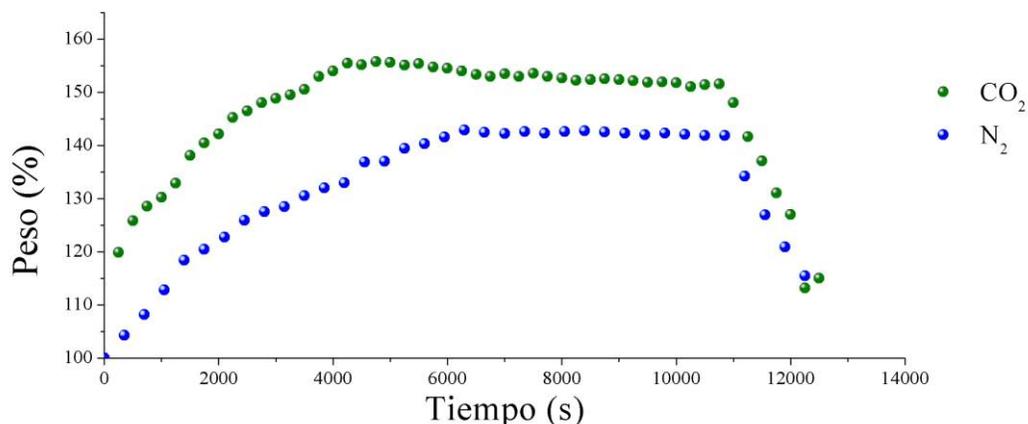


Figura 8.16 Aumento en peso de la muestra de NOTT-400 bajo condiciones de 40% de humedad relativa en atmósfera de CO₂ y en atmósfera de N₂.

Las investigaciones existentes acerca del efecto que tienen los disolventes sobre el desempeño de los materiales porosos en la captura de CO₂ son escasas y no existen suficientes resultados experimentales con los cuales comparar los obtenidos en esta investigación. El grupo de Llewellyn y colaboradores⁷⁵ (tal como se describe en la sección

^{xxxvi} Calculado con las 10 mediciones previas a la desorción y utilizando un factor de cobertura $t=2.262157163$ asociado a un intervalo de confianza de 95% para una distribución t con dos colas y 9 grados de libertad.

^{xxxvii} El aumento en peso lento y poco uniforme en este experimento puede ser asociado a los mismos mecanismos que se describen la sección 8.3. Nuevamente, un estudio adecuado de la cinética de adsorción requeriría una instrumentación distinta; no obstante resulta interesante que cuando el tiempo de exposición al CO₂ y la humedad es alrededor de 4000s, el peso de la muestra es mayor al medido en tiempos posteriores a 8000s. Posiblemente, durante algunos minutos se encuentren moléculas de CO₂ atrapadas dentro de la estructura por encima del equilibrio termodinámico.

5) analizó el efecto de la humedad sobre la captura de CO₂ en las redes metal-orgánicas MIL-100(Fe) y UiO-66, así como en la zeolita NaX (en menos detalle).^{xxxviii} Asimismo, el grupo de Ibarra y colaboradores analizó el efecto de la humedad sobre captura de CO₂ en el material NOTT-401, cuya estructura se describe en la sección 4.⁹⁶ El desempeño en la captura de CO₂ en medio anhidro y en 40% de humedad relativa de estos materiales se muestra en la figura 8.17.

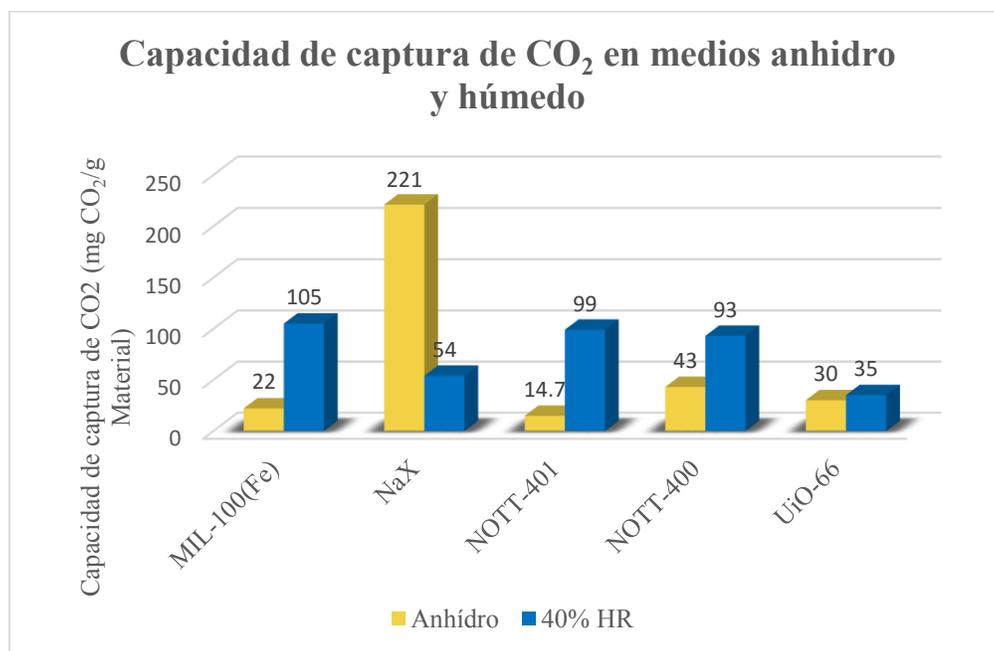


Figura 8.17 Comparación de las capacidades de CO₂ reportadas en medio húmedo y anhidro de diversos materiales.

Los 5 materiales son diversos tanto en porosidad como en la morfología de los poros y la naturaleza del sitio de anclaje. Los materiales NaX, NOTT-401, NOTT-400 y UiO-66 poseen microporosidad, mientras que MIL-100(Fe) contiene poros con diámetros mayores a 2 nm. Hasta ahora, la red metal-orgánica bajo 40% de humedad relativa con mayor adsorción de CO₂ en relación con el peso del material seco es la red metal-orgánica MIL-100(Fe): 10.5% en peso. Llewellyn y colaboradores⁷⁵ asociaron el aumento en la capacidad de captura de CO₂ con el tamaño de los poros debido a que las investigaciones de Linh Ngoc Ho (descritas en la sección 5⁷⁶⁻⁷⁹) analizaron el aumento de la capacidad de captura de CO₂ en

^{xxxviii} El grupo de Llewellyn y colaboradores analizó también este efecto sobre el material HKUST-1 concluyendo que no es estable ante la humedad.⁷⁵

materiales mesoporosos, indicando que el efecto de solubilidad aumentada únicamente ocurre ante una adecuada relación entre los tamaños del poro y las moléculas de disolvente.

En detalle, los materiales utilizados en la investigación de Llewellyn y colaboradores⁷⁵ no difieren únicamente en el tamaño de sus poros: MIL-100(Fe) y NaX contienen sitios metálicos expuestos de hierro⁴⁶ y aluminio,⁹⁷ correspondientemente, mientras UiO-66 contiene grupos μ_3 -OH;⁷² los poros de MIL-100(Fe) son similares a cajas esféricas de 2.5 y 2.9 nm de diámetro y los de NaX se asemejan a canales interconectados; y las cavidades de UiO-66, como se muestra en la sección 5, no están delimitadas por paredes continuas, sino por moléculas del ligante orgánico separadas por la distancia necesaria para permitir el paso de moléculas de agua y CO₂. Las diferencias en los sitios de anclaje y en la morfología de los poros llevan, de acuerdo con los trabajos de los grupos de Walton⁷⁰ y Küsgens,⁹⁴ a diferentes empaquetamientos de las moléculas de agua contenidas en los poros. Ya que las sustancias analizadas por Llewellyn y colaboradores⁷⁵ no difieren únicamente en el tamaño de sus poros, difícilmente es justificable que éste sea el único factor que genera el aumento de la capacidad de captura de CO₂ en medios húmedos.

Si bien, es cierto que el fenómeno de la solubilidad aumentada se ha analizado en materiales mesoporosos (como en los trabajos de Linh Ngoc Ho,⁷⁶⁻⁷⁹ descritos en la sección 5), esto se debe a que los disolventes frecuentemente utilizados para purificar gases, como propileno carbonato o N-metil-2-pirrolidona, son demasiado voluminosos como para ser incorporados a materiales con poros muy pequeños. De igual forma, los disolventes voluminosos, como el OMCTS, presentan interacciones que pueden ser modeladas mediante potenciales de Lennard-Jones, lo cual reduce el costo computacional de las simulaciones. En el sentido del costo computacional, el modelado de moléculas de agua es más conflictivo que el de las moléculas voluminosas. Como se menciona en la sección 5, en el modelo de Linh Ngoc Ho⁷⁶⁻⁷⁹ el fenómeno de solubilidad aumentada encuentra un máximo cuando las moléculas del disolvente tienen determinado tamaño (aproximadamente 20 Å en teoría y 6 Å experimentalmente) por debajo del cual hay un decremento en la solubilidad conforme éste se reduce. Como se puede inferir a partir de la gráfica 5.22, ocluidas en dentro de materiales mesoporosos, las moléculas de disolventes cuyo diámetro es comparable con el del agua

estrictamente no deberían mostrar solubilidad aumentada de CO₂ a través de exactamente los mecanismos descritos por Linh Ngoc Ho.⁷⁶⁻⁷⁹

Analizando los perfiles de densidad local de CO₂ calculados por Linh Ngoc Ho y colaboradores⁷⁶⁻⁷⁹ (mostrados en la sección 5), se identifican dos mecanismos mediante los cuales el CO₂ es capturado por el sistema híbrido (disolvente y material mesoporoso):

1. Las moléculas de CO₂ son estabilizadas en los campos de fuerza generados tanto por la superficie del material poroso, como por las moléculas de disolvente adsorbidas sobre ésta, llevando a las moléculas de CO₂ a posiciones cerca de la superficie del material.
2. Las moléculas de CO₂ son estabilizadas por los campos de fuerza generados únicamente por moléculas de disolvente, y por lo tanto se sitúan en el interior del poro.

Bajo estos principios, el agua, al presentar interacciones muy energéticas con la superficie de las redes metal-orgánicas y al conformarse por moléculas muy pequeñas, no promueve la adsorción de CO₂ a través del primer mecanismo. Es así como la relación más evidente entre las moléculas de agua y CO₂ dentro de las redes metal-orgánicas es la adsorción competitiva (como se describe en la sección 5.2). La única explicación plausible al aumento en la captura de CO₂ en redes metal-orgánicas en medios húmedos consiste en el segundo mecanismo: las moléculas de agua capturadas por el material se encuentran acomodadas en determinados arreglos que generan campos de fuerza capaces de estabilizar a las moléculas de CO₂.

De acuerdo con Linh Ngoc Ho y colaboradores,⁷⁶ las interacciones fuertes entre el solvente y el CO₂, así como entre el solvente y la superficie favorecen al segundo mecanismo de captura (sección 5.4). Esto es consistente con el aumento en la captura de CO₂ en las redes metal-orgánicas ante la humedad del medio, pues las moléculas de agua, por su momento dipolar, pueden interactuar fuertemente tanto con las moléculas de CO₂, como con los grupos funcionales de las redes metal-orgánicas.

El aumento en la capacidad de captura de CO₂ en las redes metal-orgánicas en medios húmedos puede abordarse desde varias perspectivas equivalentes: como un fenómeno de

adsorción de CO₂ sobre las paredes de poros virtuales (Llewellyn y colaboradores⁷⁵), o como un fenómeno de solubilidad aumentada de CO₂ en agua (análogo a Linh Ngoc Ho y colaboradores⁷⁶⁻⁷⁹). Si bien, la comparación en el desempeño entre diversas redes metal-orgánicas se hace mediante la cantidad de CO₂ capturada por gramo de material, desde la perspectiva de un fenómeno de solubilidad aumentada, el efecto que tiene el confinamiento de las moléculas de agua sobre la solubilidad de CO₂ debe evaluarse como una función del volumen de total de poro. Así, visto como un fenómeno de absorción (y no, de adsorción), la concentración de CO₂ dentro de los poros es la variable en la que se refleja el efecto de la solubilidad aumentada. A partir de los datos mostrados en la figura 8.17 y el volumen total de poro reportado en tales materiales, es posible estimar la concentración de CO₂ dentro de los poros. Los resultados de este cálculo se muestran en la figura 8.18.

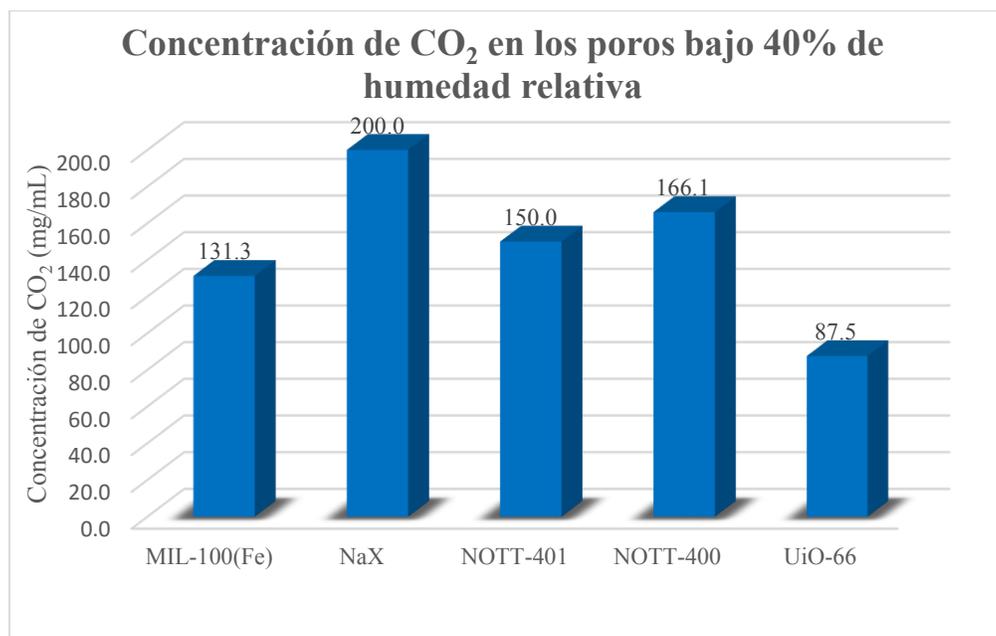


Figura 8.18 Concentración de CO₂ en los poros bajo 40% de humedad relativa.

La red metal-orgánica MIL-100(Fe) presenta una concentración de CO₂ de 131.3 mg/mL, la cual es moderadamente baja en comparación con las concentraciones de CO₂ en los otros materiales. No obstante, MIL-100(Fe) tiene un gran volumen de poro (0.8 mL/g), lo cual lleva a gran capacidad de captura de CO₂ en medio húmedos (10.5% en peso).⁷⁵ La zeolita NaX muestra un comportamiento antagónico a MIL-100(Fe): el volumen de total de poro de ésta es de únicamente 0.27 mL/g⁹⁷ y, pese a mostrar la mayor concentración de CO₂ del conjunto de materiales analizados (200 mg/mL), el poco espacio accesible resulta en una

captura de CO₂ de 5.4% en peso bajo condiciones húmedas. Este resultado no solamente contrasta con la gran capacidad de captura de CO₂ que NaX muestra en medios anhidros (22.1% en peso), sino que además evidencia el potencial fracaso de la captura de CO₂ mediante el efecto de solubilidad aumentada en materiales con bajo volumen de poro. En otras palabras, NaX muestra una muy baja capacidad de captura de CO₂ en medios húmedos pese a presentar tanto la mayor concentración de CO₂ en medios húmedos, como la mayor capacidad de captura de CO₂ en medio anhidro del conjunto de materiales analizados.

En los poros del material NOTT-400, la concentración de CO₂ no es tan grande como en NaX. La razón por la que, pese a esto, su capacidad de captura de CO₂ bajo 40% de humedad relativa sea comparable con la de MIL-100(Fe) reside en que NOTT-400 posee más del doble de volumen de poro que NaX: Mientras NaX contiene 0.27 mL/g de volumen de poro, NOTT-400 contiene 0.56 mL/g.⁴⁹ De igual forma, el volumen de poro de NOTT-400 no es tan grande como en MIL-100(Fe) y la razón por la que ambos presentan capacidades similares de CO₂ reside en que la densidad de CO₂ en los poros NOTT-400 en condiciones húmedas supera a la presente en MIL-100(Fe). Así, la densidad de CO₂ en los poros de NOTT-400 en condiciones húmedas, al igual que su volumen de poro, tiene un valor intermedio entre aquellos de NaX y MIL-100(Fe). En consecuencia, resulta muy razonable que la capacidad de captura de CO₂ de NOTT-400 bajo 40% de humedad relativa se encuentre entre los valores de NaX y MIL-100(Fe). En el mismo predicamento que NOTT-400 se encuentra el material NOTT-401: Ambos materiales comparten la misma SBU inorgánica periódica en una dimensión, sus poros se conforman por canales con diámetros correspondientes al microporo y ambos contienen sitios de anclaje μ_2 -OH^{xxxix}.

Los resultados experimentales correspondientes a los materiales NOTT-400, MIL-100(Fe) y NaX apuntan a que, bajo 40% de humedad relativa, poros más pequeños se relacionan con mayores concentraciones de CO₂ en el interior de materiales poroso. No obstante, la baja concentración de CO₂ en UiO-66 bajo 40% de humedad relativa surge como una excepción a esta tendencia (figura 8.19). La solución al dilema que surge ante este hecho

^{xxxix} NOTT-401 contiene grupos tiofenilo además de μ_2 -OH. El efecto de estos grupos funcionales en las propiedades de adsorción de los materiales con estructuras como NOTT-401 aún se desconoce.

parece encontrarse en las diferencias en morfológicas y funcionales que UiO-66 presenta con el resto de los materiales mencionados.

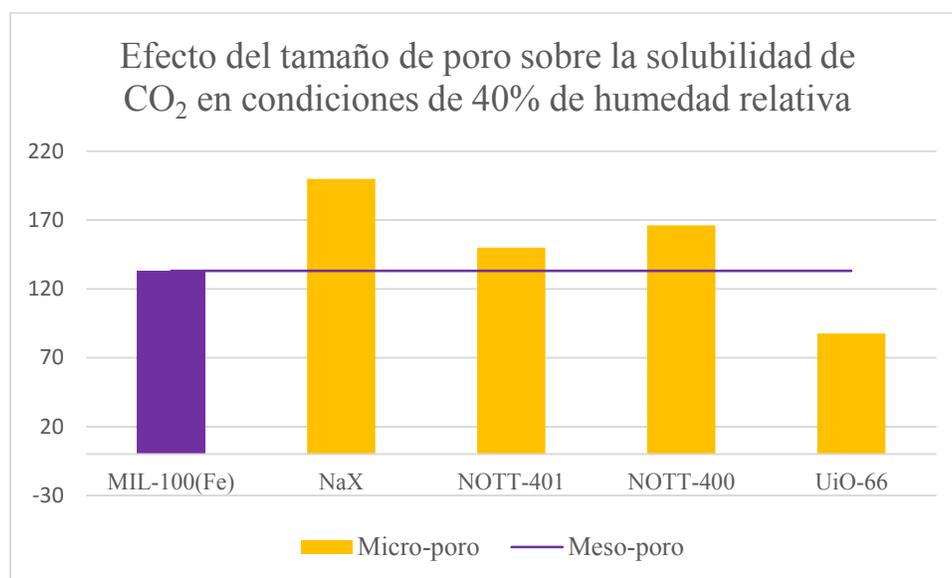


Figura 8.19 Efecto del tamaño de poro sobre la solubilidad de CO₂ en condiciones de 40% de humedad relativa.

De acuerdo con Linh Ngoc Ho y colaboradores,⁷⁶ la captura de CO₂ debida a la estabilización de CO₂ en los campos de fuerza generados únicamente por moléculas de disolvente (segundo mecanismo) se incrementa conforme aumenta la fuerza de la interacción entre las moléculas de disolvente y la superficie del poro. Por esta razón, conforme la fuerza de la interacción entre las moléculas de disolvente y la superficie de los poros disminuye, también se reduce el grado de ordenamiento de las moléculas de disolvente dentro del poro, lo cual conlleva al colapso de los poros virtuales y, en consecuencia, una menor captura de CO₂.

Los grupos μ_3 -OH, que conforman el único tipo de sitios de anclaje de la red metal-orgánica UiO-66 (sección 5.2), se encuentran estéricamente impedidos tanto por los átomos de oxígeno de SBU inorgánica, como por los ligantes orgánicos anclados a ésta. Eso explica que UiO-66 tenga una baja captura de CO₂ y agua en comparación con otras redes metal-orgánicas o con materiales análogos a UiO-66 con sitios de anclaje situados en lugares menos impedidos. Esto es consistente con el hecho que, como es descrito por Walton y colaboradores,⁷⁰ más agua puede ser capturada por UiO-66-(OMe)₂ que por UiO-66, pese al

menor volumen total de poro determinado en UiO-66-(OMe)₂ a través de las isothermas con nitrógeno.^{x1}

El impedimento estérico para la interacción entre las moléculas de agua y los sitios de anclaje del material UiO-66 llevan posiblemente al colapso de los poros virtuales que las moléculas de agua formarían en materiales con sitios de anclaje menos impedidos como MIL-100(Fe), NOTT-400 o NOTT-401.

Aunado a esto, la solubilidad aumentada es un fenómeno que emerge ante el confinamiento de moléculas de disolvente en el interior de poros. Es natural, entonces, que ésta sea menos evidente en materiales cuyos poros generen tal confinamiento de forma deficiente. Los poros en MIL-100(Fe), NOTT-400, NOTT-401, NaX y alúmina (sistema estudiado por Linh Ngoc Ho y colaboradores⁷⁶) están delimitados por paredes continuas. Las paredes de los poros de UiO-66, como se muestra en la sección 5, está conformados por ligantes orgánicos separados por el espacio suficiente para permitir el paso de moléculas de agua y CO₂. En este sentido la solubilidad de CO₂ relativamente baja dentro de los poros de UiO-66 podría deberse, como un factor entre otros, al deficiente confinamiento de las moléculas de agua dentro de los poros del material. En otras palabras, posiblemente uno de los factores por los que UiO-66 no muestra un incremento en la captura de CO₂ ante 40% de humedad relativa, consiste en que los ligantes orgánicos en su estructura se encuentran tan separados entre sí, que no forman paredes, y por lo tanto tampoco favorecen el acomodo de moléculas de agua. En este sentido, la ausencia de elementos que dirijan la formación de estructuras regulares de moléculas de agua (como sitios de anclaje energéticos o paredes continuas), llevaría a un ordenamiento aleatorio de éstas. Esto traería como consecuencia, el colapso de los poros virtuales.

Integrando los resultados experimentales con la información documental recopilada en relación al fenómeno de solubilidad aumentada, el mecanismo propuesto para el aumento en la capacidad de captura de CO₂ en el material NOTT-400 en condiciones de humedad relativa de 40% es se muestra a continuación.

^{x1} Por debajo de 12 bar de presión, UiO-66(OMe)₂ tiene también una mayor captura de CO₂ que UiO-66. Por encima de esta presión, el mayor volumen total de poro de UiO-66 permite el acceso de más moléculas de CO₂ al interior de los poros.

Bajo condiciones de atmósfera de CO₂ y 40% de humedad relativa, las moléculas de CO₂ penetran la estructura para situarse en los sitios de anclaje compuestos por grupos μ_2 -OH en la SBU inorgánica de NOTT-400 durante los primeros 5 minutos de exposición. Alrededor de 22% de los sitios de anclaje se encuentran ocupados por moléculas de CO₂ en este punto, y solamente una pequeña cantidad de agua se encuentra en el interior de los poros. Las moléculas de agua están en una proporción mucho menor que las de CO₂ y avanzan más lento a lo largo de los canales de la estructura; no obstante su momento dipolar y la capacidad para formar enlaces por puente de hidrógeno (en parte, la razón de su lento avance) hacen muy energética su interacción con los sitios de anclaje de NOTT-400. Durante los siguientes 100 minutos, las moléculas de agua desplazan a las de CO₂ de los sitios de anclaje cubriendo las paredes de los poros. A lo largo de este tiempo, la mezcla de H₂O y CO₂, a la que la muestra está expuesta, entra al interior de los poros. Debido al confinamiento dentro de éstos, las moléculas de H₂O y CO₂ se acomodan en estructuras que estocásticamente se forman y se destruyen. Algunas de las estructuras formadas por moléculas de agua contienen cavidades con la forma y el tamaño adecuados para hospedar moléculas de CO₂. La fuerte interacción entre las moléculas de agua y los grupos μ_2 -OH evitan el colapso de estas estructuras, por lo que al menos el 76% del espacio dentro de los poros del material es ocupado por moléculas de agua. Después de algunos minutos, CO₂ y agua están en equilibrio con la red metal-orgánica, resultado en una captura de CO₂ del 9.3% en peso con respecto al material seco.

La capacidad de captura de CO₂ de NOTT-400 se duplicó en condiciones de 40% de humedad relativa con respecto a la capacidad en medio anhidro. No obstante, en relación con otras redes metal-orgánicas, la captura de CO₂ en el material NOTT-400 en estas condiciones es moderada (figura 8.20). Como se muestra en los objetivos de esta tesis, la importancia de esta investigación no reside en implementar NOTT-400 como un material de captura de CO₂ en condiciones de postcombustión, sino en identificar parámetros que llevan a un aumento en la captura de CO₂ en redes metal-orgánicas cuando existe humedad en el medio. Los conocimientos obtenidos a lo largo de esta investigación, y descritos en este texto, permiten establecer un marco de referencia para las futuras investigaciones que en esta área se

desarrollen y que posiblemente culminen en una solución real a las crecientes emisiones de CO₂ a la atmósfera.^{xli}

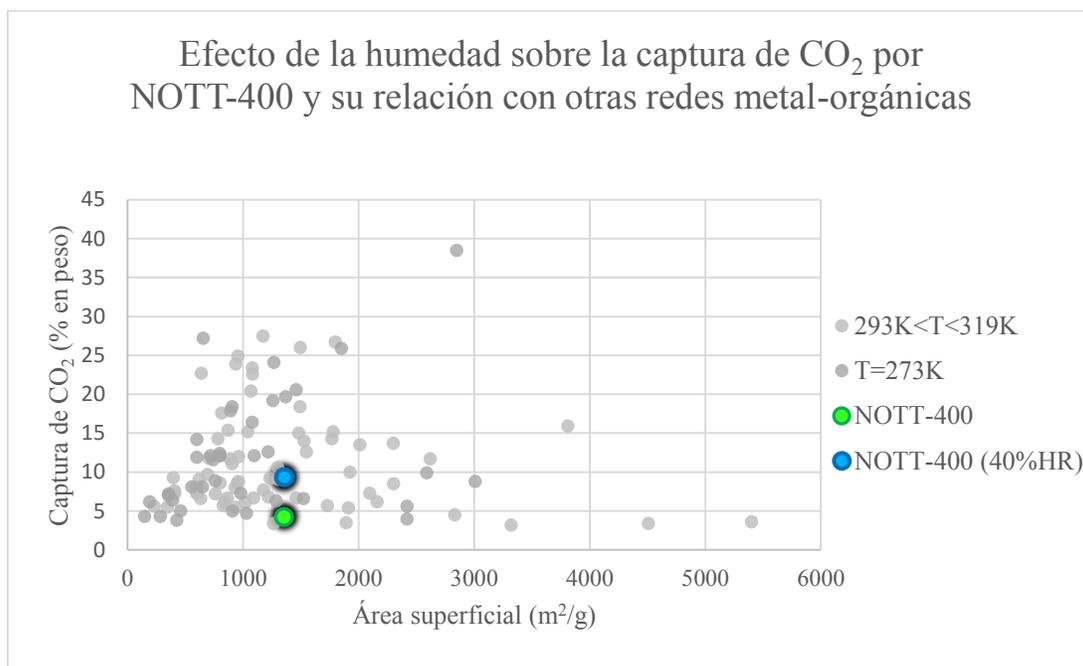


Figura 8.20 Efecto de la humedad sobre la captura de CO₂ por NOTT-400 y su relación con el desempeño de otras redes metal-orgánicas en medio anhidro.

^{xli} Los resultados de esta investigación contribuyeron al desarrollo de un artículo.¹²⁴ En trabajos paralelos a esta investigación, el grupo de trabajo participó en otras dos publicaciones.^{96,125}

9. Conclusiones.

- Se determinó la capacidad de captura de CO₂ del material NOTT-400 ante diferentes temperaturas a presión atmosférica. La capacidad máxima del material a 30°C es 4.3% en peso. La capacidad de captura de CO₂ en el material NOTT-400 se reduce conforme la temperatura aumenta y es despreciable a temperaturas por encima de 100°C.
- Se desarrolló un nuevo método para determinar la entropía y entalpía efectivas de adsorción de CO₂ a partir de la captura de CO₂ en diferentes temperaturas, y del conocimiento de la relación entre sitios de anclaje y la masa de la muestra.
- Se estimó la entalpía y la entropía de adsorción de CO₂ en NOTT-400 mediante el método desarrollado: $\Delta H = -32 \pm 3$ kJ/mol, $\Delta S = -112 \pm 9$ J/mol K.
- Los resultados son consistentes con los de otros materiales similares e indican que el sitio de anclaje está compuesto principalmente por los grupos μ_2 -OH que interconectan a los iones Sc³⁺ en la SBU inorgánica periódica en una dimensión.
- Se comprobó la estabilidad del material NOTT-400 ante la humedad.
- Se asoció la estabilidad del material NOTT-400 ante el agua con los siguientes factores: hidrofobicidad del ligante orgánico, alto número de oxidación del ión Sc³⁺, alta entalpía estándar de disociación del enlace Sc-O e impedimentos estéricos para las reacciones de desplazamiento de ligante e hidrólisis a través de mecanismos de activación asociativa.
- Se identificó un aumento en la capacidad de captura de CO₂ en el material NOTT-400 cuando éste se encuentra expuesto a una atmósfera de CO₂ con 40% de humedad relativa. La capacidad en estas condiciones es de 9.3% en peso, con respecto al material seco.
- Se reportó por primera vez el fenómeno de solubilidad aumentada de CO₂ en H₂O en una red metal-orgánica con una SBU periódica en una dimensión.
- Así mismo, se reportó por primera vez el fenómeno de solubilidad aumentada de CO₂ en H₂O en una red metal-orgánica microporosa.

10. Metodología.

10.1. Síntesis de NOTT-400.

La red metal-orgánica NOTT-400 se sintetiza mediante una reacción solvotermal de acuerdo con el siguiente procedimiento:⁴⁹

0.030 g de triflato de escandio (0.061 mmol) y 0.010 g de H₄BPTC (0.030mmol) son disueltos en una mezcla de THF (4.0 mL), DMF (3.0 mL), agua destilada (1.0 mL) y dos gotas de ácido clorhídrico concentrado. La mezcla de reacción es vertida en un tubo de presión y calentada en un baño de aceite a 75°C durante 72 h. El producto es lavado con acetona y secado. Posteriormente, el producto se analiza mediante difracción de rayos-X de polvos y los difractogramas se comparan con los reportados en la literatura. Una vez confirmada la síntesis del material NOTT-400, se escaló la síntesis a diez veces las cantidades originales, distribuyendo la mezcla de reacción en 6 tubos de reacción.

Para remover las moléculas de DMF ocluidas en la red metal-orgánica NOTT-400, se sumerge el producto en acetona, se decanta y se vuelve a sumergir en acetona alrededor de 3 veces al día durante 3 días.

10.2. Difracción de rayos-X de polvos.

Los difractogramas de rayos-X de polvos fueron realizados bajo condiciones ambientales en un difractómetro Bruker AXD D8 Advance operando a 160 W (40 kV, 40 mA) utilizando la radiación K α 1 de cobre ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) variando el ángulo 2θ de 5 a 50°.

10.3. Análisis termogravimétrico.

Los TG fueron obtenidos en un equipo TA Instruments Q500HR bajo atmósfera de N₂ con una rampa de calentamiento de 2°C/minuto.

10.4. Adsorción de nitrógeno.

La adsorción de nitrógeno fue llevada a cabo en un equipo Micrometrics ASAP 2020. El área superficial BET se basa en los datos de adsorción realizados en el intervalo de presión parcial (p/p_0) de 0.01 a 0.04.

10.5. Resistencia a la humedad.

Se comprobó la estabilidad ante la humedad del material NOTT-400 exponiendo una muestra al aire, y sumergiendo otra en agua destilada durante 48 horas. Posteriormente, se confirmó la estabilidad estructural al comparar los difractogramas de rayos-X de polvos de ambas muestras.

10.6. Captura de CO₂ en medio anhidro.

La determinación de la capacidad de captura de CO₂ del material NOTT-400 se realizó en un equipo TA Instruments Q500HR con el programa de flujos y temperaturas mostrado en la figura 10.1. La primera fase de éste consiste en la activación del material bajo atmósfera de nitrógeno a 150°C durante dos horas. Esta temperatura corresponde al final del primer escalón en el TG del producto desolvatado, el cual se relaciona con la liberación de las moléculas de acetona ocluidas en los poros del material. En la segunda fase, la muestra y la cámara se enfrían herméticamente hasta alcanzar la temperatura de la fase de medición. En la figura 8.1, la temperatura se alcanza cerca del minuto 160; no obstante, ésta es una casualidad, pues la duración de la fase de nivelación térmica depende de la temperatura exterior y la temperatura de la fase de medición. Una vez alcanzada esta temperatura, la muestra se expone a una atmósfera de CO₂, la cual se mantiene isotérmica durante la siguiente hora (fase de medición).

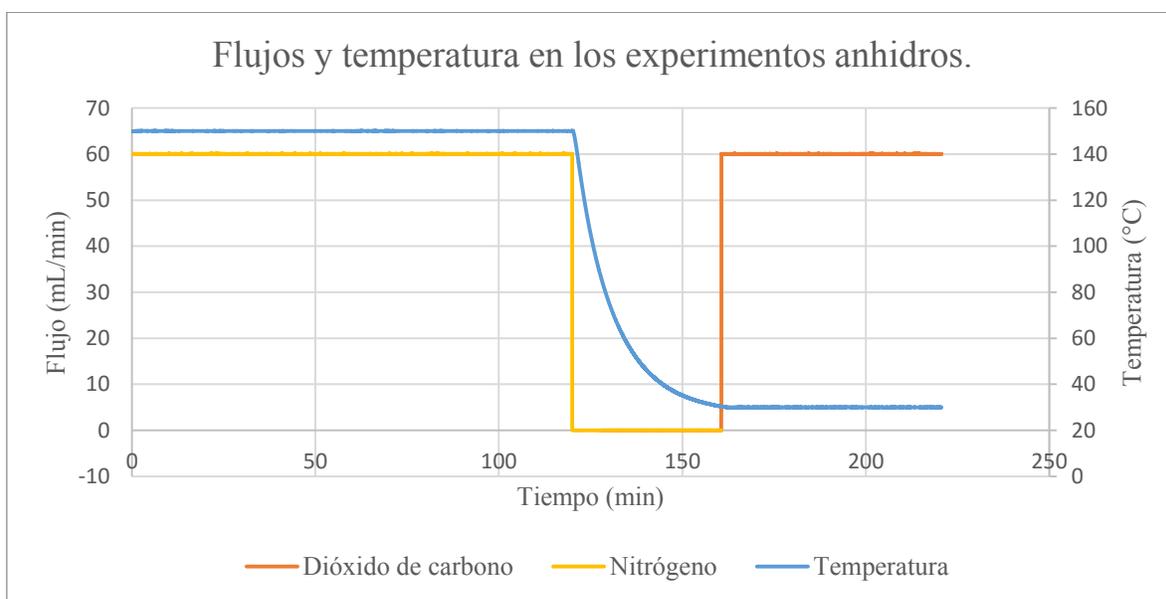


Figura 10.1 Programa de flujos y temperaturas en los experimentos bajo condiciones anhidras. El flujo de gases en la cámara debe, por un lado ser suficiente para llenarla rápidamente, y por otro, mantenerse en un nivel razonable para

evitar el desperdicio de gases. El flujo de N₂ y de CO₂ se mantuvo a 60 mL por estas razones. La presión en la cámara de la termobalanza igual a la presión externa y, por lo tanto, se mantiene a la presión atmosférica de la Ciudad de México.

La captura de CO₂ por el material NOTT-400 fue determinada a temperaturas que varían de los 30 a los 650 °C. No obstante, por encima de 100°C la adsorción de CO₂ es despreciable.

10.7. Captura de H₂O.

Para determinar la captura de agua en la red metal-orgánica NOTT-400, se somete una muestra del material al mismo proceso de activación de los experimentos en condiciones anhidras (150°C durante dos horas en atmósfera de nitrógeno) en un equipo TA Instruments Q500HR. Posteriormente se coloca la muestra en un equipo TA Instruments Q5000SA equipado con una cámara de humedad controlada dentro de la cual se realiza un segundo proceso de activación: Rampa de temperatura ambiente a 1°C/min hasta 80°C y exposición a 80°C durante 15 minutos. La rampa de temperatura es recomendable cuando se utiliza este equipo a temperaturas relativamente altas, pues previene la ebullición de agua debida al sobrecalentamiento. A continuación, se enfría la muestra hasta 30°C a través de un proceso de nivelación térmica análogo a los experimentos en condiciones anhidras. En la última etapa, la muestra de NOTT-400 es expuesta a una atmósfera de nitrógeno con 40% de humedad relativa a 30°C y se mide su aumento en peso. El programa de flujos y temperaturas de esta determinación se muestra en la figuras 10.2, 10.3 y 10.4.

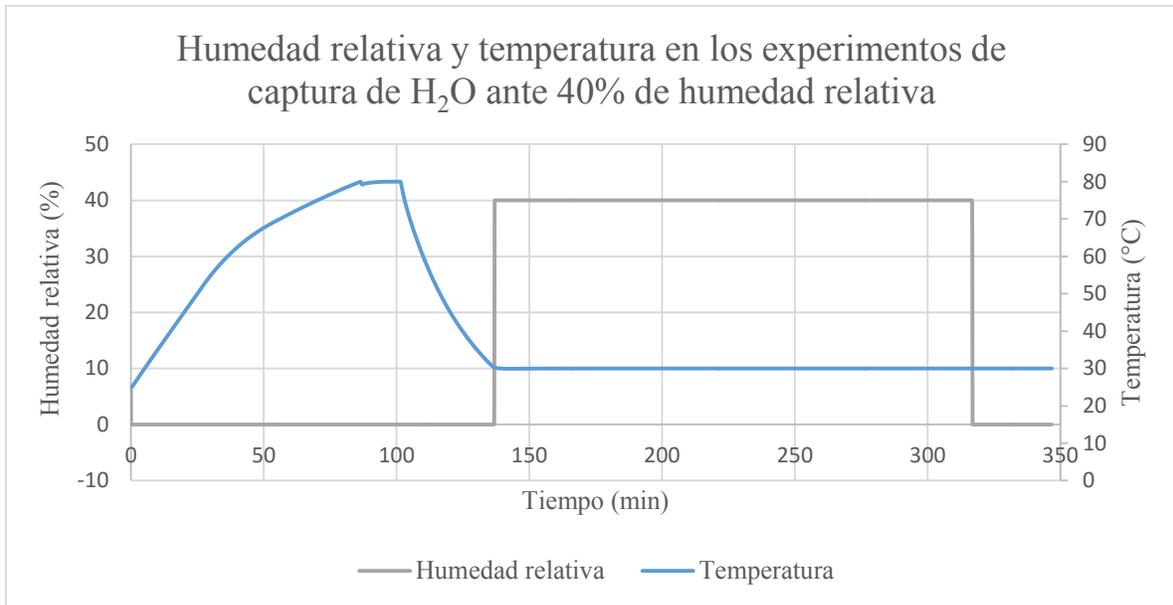


Figura 10.2 Programa de humedad relativa y temperaturas en la determinación de captura de agua por el material NOTT-400 bajo condiciones de 40% de humedad relativa.

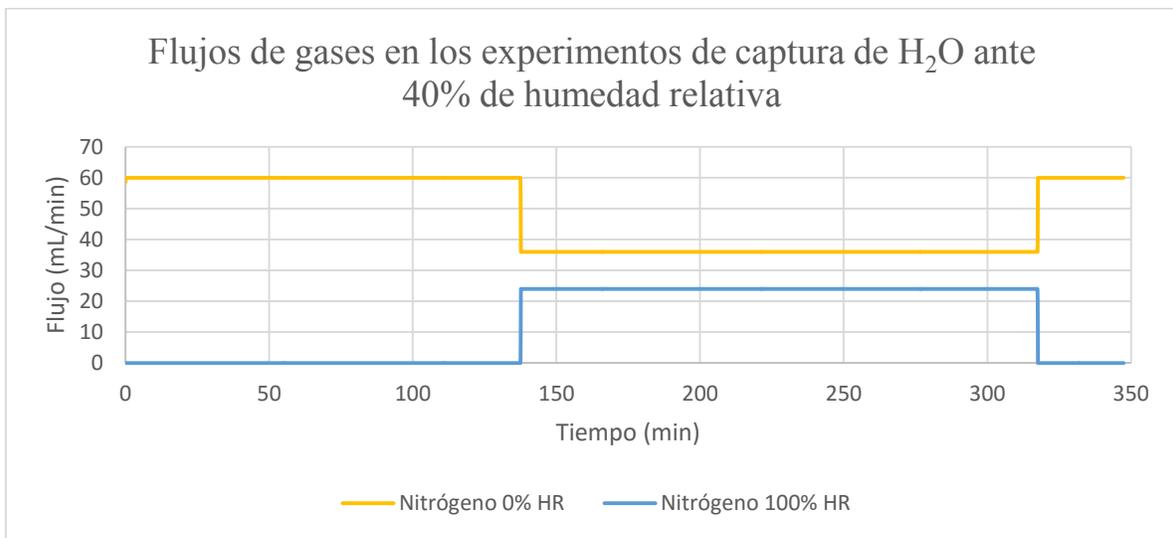


Figura 10.3 Programa de flujos en los experimentos de captura de H_2O ante 40% de humedad relativa. El flujo de gases en la cámara debe, por un lado ser suficiente para llenarla rápidamente, y por otro, mantenerse en un nivel razonable para evitar el desperdicio de gases. El flujo de N_2 se mantuvo a 60 mL por estas razones. La presión en la cámara de la termobalanza igual a la presión externa y, por lo tanto, se mantiene a la presión atmosférica de la Ciudad de México.

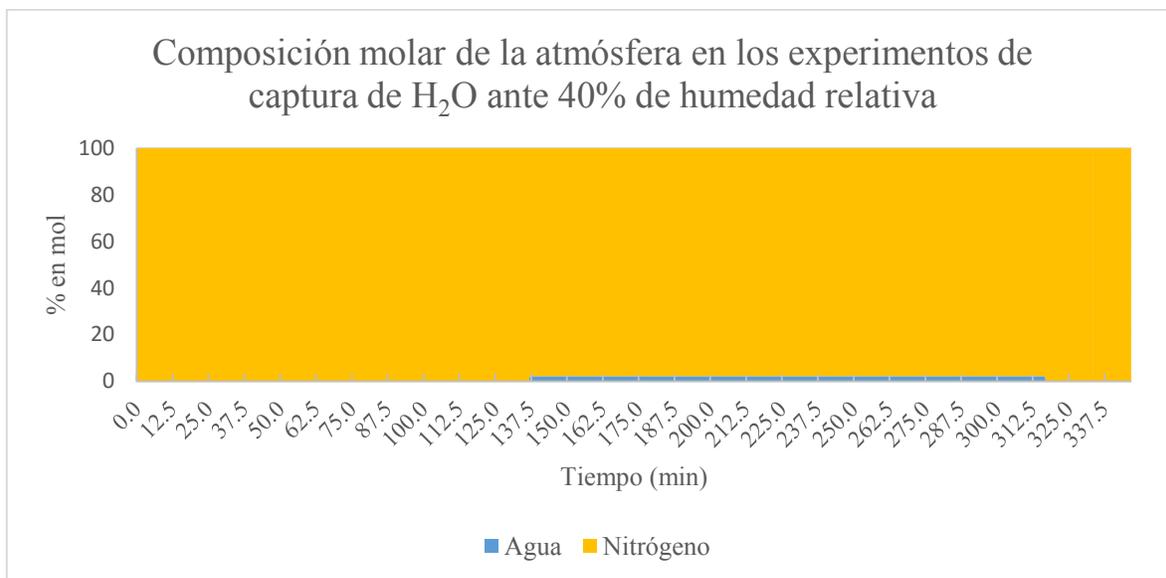


Figura 10.4 Composición molar de la atmósfera en los experimentos de captura de H₂O ante 40% de humedad relativa.

10.8. Captura de CO₂ en condiciones húmedas.

Para determinar la captura de CO₂ y agua en la red metal-orgánica NOTT-400 bajo 40% de humedad relativa, se somete una muestra del material al mismo proceso de activación de los experimentos en condiciones anhidras (150°C durante dos horas en atmósfera de nitrógeno) en un equipo TA Instruments Q500HR. Posteriormente se coloca la muestra en una termobalanza TA Instruments Q5000SA equipada con una cámara de humedad controlada dentro de la cual se realiza un segundo proceso de activación: Rampa de temperatura ambiente a 1°C/min hasta 80°C y exposición a 80°C durante 15 minutos. La rampa de temperatura es recomendable cuando se utiliza este equipo a temperaturas relativamente altas, pues evita el sobrecalentamiento de algunas zonas. A continuación se enfría la muestra hasta 30°C a través de un proceso de nivelación térmica análogo a los experimentos en condiciones anhidras. En la última etapa, la muestra de NOTT-400 es expuesta a una atmósfera de dióxido de carbono con 40% de humedad relativa a 30°C y se mide su aumento en peso. El programa de flujos y temperaturas de esta determinación se muestra en las figuras 10.5, 10.6 y 10.7.

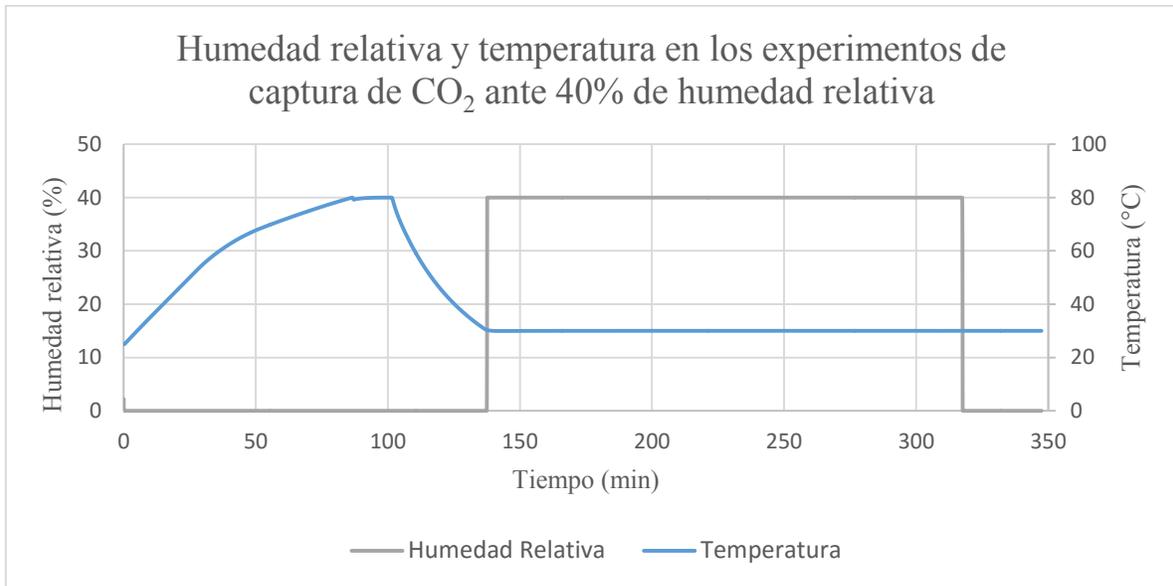


Figura 10.5 Programa de humedad relativa y temperatura en los experimentos de captura de CO₂ ante 40% de humedad relativa.

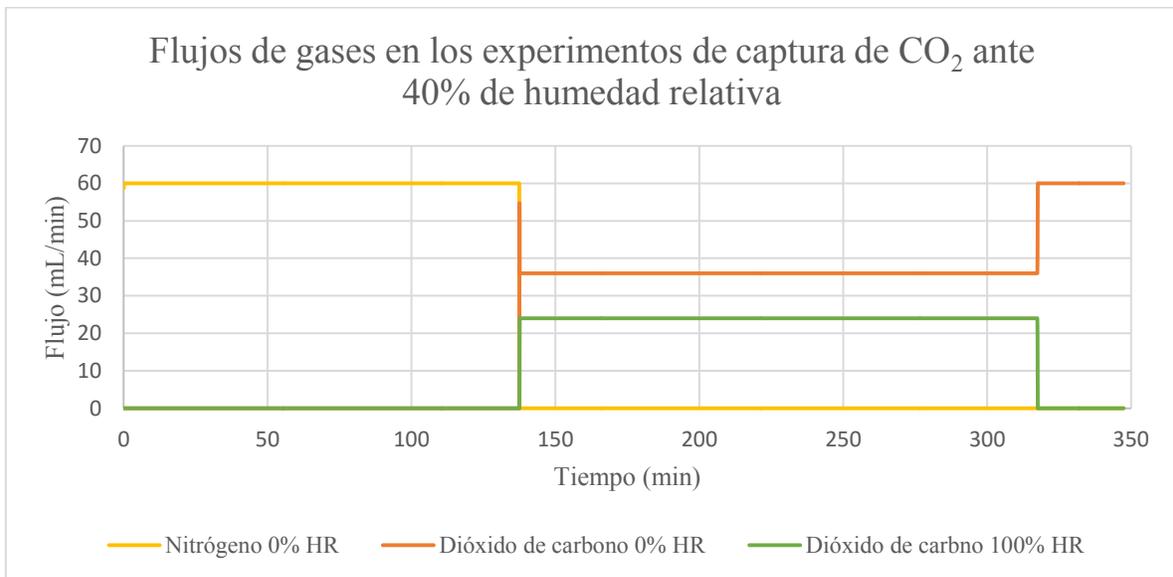


Figura 10.6 Programa de flujos en los experimentos de captura de CO₂ ante 40% de humedad relativa. El flujo de gases en la cámara debe, por un lado ser suficiente para llenarla rápidamente, y por otro, mantenerse en un nivel razonable para evitar el desperdicio de gases. El flujo de N₂ y de CO₂ se mantuvo a 60 mL por estas razones. La presión en la cámara de la termobalanza igual a la presión externa y, por lo tanto, se mantiene a la presión atmosférica de la Ciudad de México.

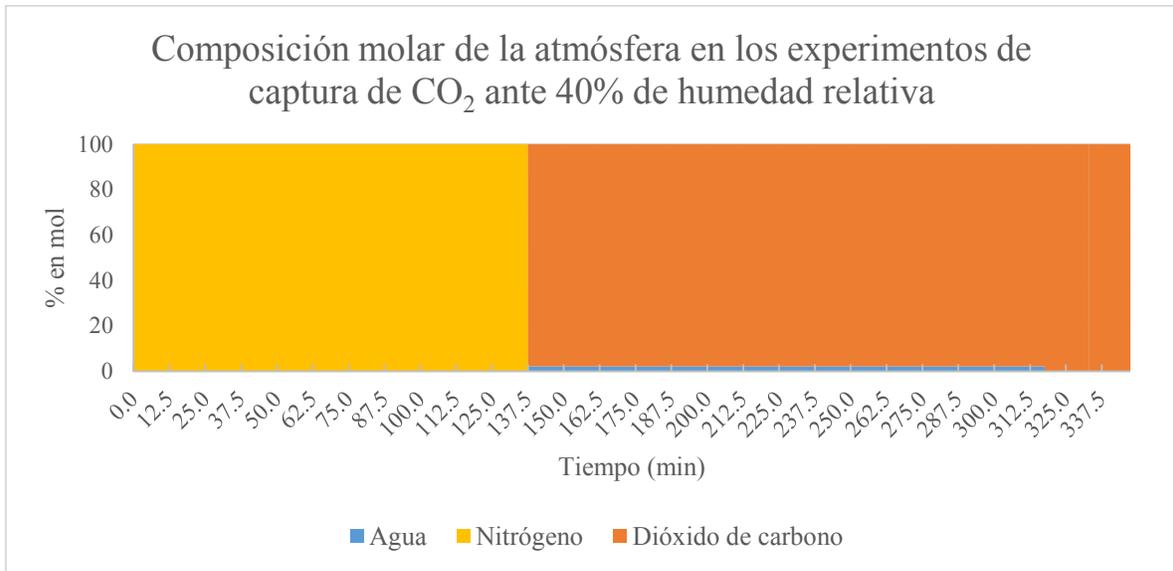


Figura 10.7 Composición molar de la atmósfera en los experimentos de captura de CO₂ ante 40% de humedad relativa.

11. Apéndice 1. Síntesis de redes metal-orgánicas.

Existe una clara relación entre la estructura de un material y sus propiedades físicas, y por lo tanto existe una relación análoga entre las condiciones de síntesis de una red metal-orgánica y su desempeño en determinadas aplicaciones. En la serie IRMOF-n descrita en la sección anterior, por ejemplo, se obtienen las estructuras interpenetradas de las redes IRMOF-10, -12, -14 y -16 cuando la concentración de los reactivos durante la síntesis es alta (redes IRMOF-9, -11, -13 y -15, respectivamente).³⁴ Este tipo de isomerismo en las redes metal-orgánicas, repercute directamente en su porosidad y, en consecuencia, en su aplicabilidad para la captura y separación de gases.

La diferencia entre isomerismo y polimorfismo es muy ambigua en las redes metal-orgánicas.⁹⁸ Un cambio en la conformación de la red provoca indudablemente nuevas propiedades físicas y por lo tanto, lleva a un cambio de fase. Sin embargo, los sintones en las redes metal-orgánicas son enlaces covalentes de coordinación y, estrictamente, cada cristal representa una molécula y cada cambio de fase, en consecuencia, conlleva a una reacción de isomerización.⁹⁸ Entre las estructuras isoméricas o polimórficas (como en cualquier cristal), la diferencia en la energía libre de Gibbs puede ser muy sutil y el efecto de la temperatura sobre la estabilidad de cada una de las estructuras puede ser muy diferente.⁹⁹ La estructura más estable por lo tanto, puede diferir en intervalos de temperatura pequeños. El equilibrio meta-estable puede mantenerse, no obstante, por periodos muy prolongados y la barrera energética para la reacción de isomerización puede ser incluso mayor que la necesaria para desintegrar los tectones de la red, de modo que la transformación a la fase termodinámicamente más estable no ocurra. La predominancia de los efectos cinéticos sobre los termodinámicos dificulta la interconversión entre fases, por lo que principalmente durante el proceso de síntesis se pueden ajustar las variables que lleven a la formación de una u otra fase o isómero.⁹⁸

La síntesis de nuevas redes metal-orgánicas y la selección de las redes metal-orgánicas existentes para aplicaciones específicas es complicada: Existe una gran diversidad estructural en los compuestos conocidos y son concebibles nuevas estructuras y redes análogas a las existentes con diferentes metales o con diversos sustituyentes sobre los ligantes orgánicos. En ocasiones, una investigación conlleva a la propuesta de redes metal-orgánicas

con características determinadas, tanto en términos estructurales, como en el decorado de los poros. En tales casos, el conocimiento de las posibles topologías en las redes metal-orgánicas, del efecto de las diferentes geometrías de los ligantes orgánicos y los iones metálicos sobre la estructura de cada red, así como de las condiciones de formación de las unidades estructurales secundarias inorgánicas, ayuda a entender y a seleccionar las condiciones de síntesis adecuadas. Muy frecuentemente se realizan grandes esfuerzos para sintetizar un nuevo ligante orgánico y se deben encontrar condiciones de reacción que sean, por un lado, suficientemente suaves para no comprometer la funcionalidad y la conformación de los grupos funcionales, y por el otro suficientemente reactivas para formar los enlaces de coordinación entre los ligantes y los centros metálicos.¹⁰⁰

La complejidad en los procesos de nucleación y crecimiento de fases explican por qué solamente en reducidos ejemplos se pueden encontrar series isoreticulares de redes metal-orgánicas y por qué fue importante la exploración en diversas formas de síntesis para el descubrimiento de la mayoría de las redes metal-orgánicas.¹⁰⁰ Aún hoy, es imposible predecir con certeza la estructura cristalina de incluso las sustancias más simples a partir de su composición química²⁶ y tanto el desarrollo de las redes metal-orgánicas, como la comprensión de los factores que llevan a distintas estructuras cristalinas, requieren de la implementación de modelos de muchas disciplinas científicas y del conocimiento estructural de las redes metal-orgánicas sintetizadas mediante ensayo y error.¹⁰⁰

11.1. Métodos convencionales de síntesis.

Los primeros trabajos de síntesis de redes metal-orgánicas, como lo ejemplifican Hoskins y Robson,^{101,102} se basaban en métodos a temperatura ambiente. En estos casos se reporta una reacción de precipitación seguida de una recristalización o la evaporación lenta de los disolventes. Estos métodos son muy conocidos para el crecimiento de moléculas simples o cristales iónicos. Para hacer crecer cristales a partir de una solución, la concentración de los reactivos debe ser ajustada de forma que ésta supere la concentración crítica de nucleación. Una vez que se forman partículas con un radio mayor al crítico, el crecimiento de cristales comienza.¹⁰⁰ Cada red metal-orgánica tiene una concentración crítica de nucleación y un radio crítico de crecimiento. Es ésta la razón por la que cada red metal-orgánica tiene una cinética de reacción propia. La red metal-orgánica MOF-5, por ejemplo, tiene un proceso

rápido de nucleación, seguido de un proceso lento de crecimiento;^{100,103} mientras que la HKUST-1, tiene procesos de nucleación y crecimiento simultáneos.^{100,104} Como consecuencia, MOF-5 tiene tamaños de partícula más homogéneos que HKUST-1.

El término *síntesis convencional* se aplica usualmente a las reacciones de síntesis que involucran calentamiento mediante resistencias eléctricas.¹⁰⁰ La temperatura de reacción es uno de los parámetros principales en la síntesis de redes metal-orgánicas, pues ésta define el arreglo experimental para la síntesis y de ella depende la distinción entre síntesis solvotermal y síntesis no solvotermal. Aunque no existe una definición común de las reacciones solvotermales, se suele usar la definición Rabenau:¹⁰⁵

“[...] reacciones realizadas en viales cerrados bajo presión autógena, por encima del punto de ebullición de disolvente.”^{xlii}

De esta forma, una síntesis no solvotermal es una que se realiza a una temperatura por debajo del punto de ebullición del disolvente y una síntesis solvotermal es una que se realiza a una temperatura superior. Normalmente, las reacciones para sintetizar redes metal-orgánicas varían entre la temperatura ambiente y los 250°C.¹⁰⁰ Ya que en la síntesis solvotermal la presión de vapor de los disolventes es mayor a la presión atmosférica, es necesario utilizar el material de laboratorio adecuado para evitar la pérdida de disolvente y la ruptura del material, así como para prevenir los accidentes provocados por tales sucesos. Comúnmente, para realizar síntesis solvotermales se utilizan tubos de presión, como los de la serie Ace Pressure Tubes® (figura 11.1). Estos tubos pueden resistir hasta 150 psi¹⁰⁶ (aprox. 10 atm), y al estar sellados, la presión interna es igual a la presión de vapor del disolvente. Estos parámetros definen la temperatura máxima a la que pueden realizarse reacciones solvotermales, pero debe tomarse en cuenta que al calentar el material de laboratorio, éste puede tener una menor resistencia ante la presión. Por ejemplo, la presión de vapor del THF a 200°C (aprox. 13 atm)^{xliii}, es mayor a la presión máxima que puede resistir un tubo de presión, y por lo tanto, éste no es el material de laboratorio adecuado para realizar una síntesis en tales condiciones. En cambio, una mezcla de 4 mL de THF, 3 mL de

^{xlii} El texto original es: *[...] reactions taking place in closed vessels under autogenous pressure above the boiling point of the solvent.*

^{xliii} Calculada mediante la ecuación de Antoine y los datos disponibles en la literatura.¹²⁶

DMF y 1 mL de agua a 90°C tiene aproximadamente una presión de vapor cercana a 1.01 atm,^{xliv} por lo que resulta factible realizar una síntesis solvotermal con esta mezcla de disolventes y a esta temperatura en un tubo de presión.



Figura 11.1 Tubo de presión convencional.

La selección adecuada del disolvente o de la mezcla de disolventes es bastante compleja debido a que existen muchos factores del disolvente que pueden afectar la formación de la red metal-orgánica como la acidez (tanto de Brønsted y Lowry, como de Lewis), la constante dieléctrica, el momento dipolar o la dureza de Pearson, entre otros.

11.2. Efecto de la temperatura.

Varias redes metal-orgánicas pueden ser sintetizadas a temperatura ambiente, por ejemplo MOF-5, MOF-74, MOF-177, HKUST-1 o ZIF-8.¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ La síntesis de redes metal-orgánicas a temperaturas bajas requiere menor infraestructura, implica menores riesgos y tiene un costo energético menor que la síntesis solvotermal. No obstante, la temperatura tiene un efecto importante en el tiempo de reacción, la distribución de tamaños de partículas, la cristalinidad e incluso sobre la fase del producto.¹⁰⁰ El grupo de K. Cheetham, por ejemplo, analizó el efecto de la temperatura de síntesis sobre las fases obtenidas de succinato de cobalto¹¹⁰. Las estructuras obtenidas a cada temperatura se muestran en la figura 11.2. Puede notarse en este caso que a mayores temperaturas de síntesis se obtienen fases más densas.

^{xliv} Obtenido mediante la ecuación de Raoult y la presión de vapor correspondiente a la ecuación de Antoine con los parámetros encontrados en la literatura.¹²⁶

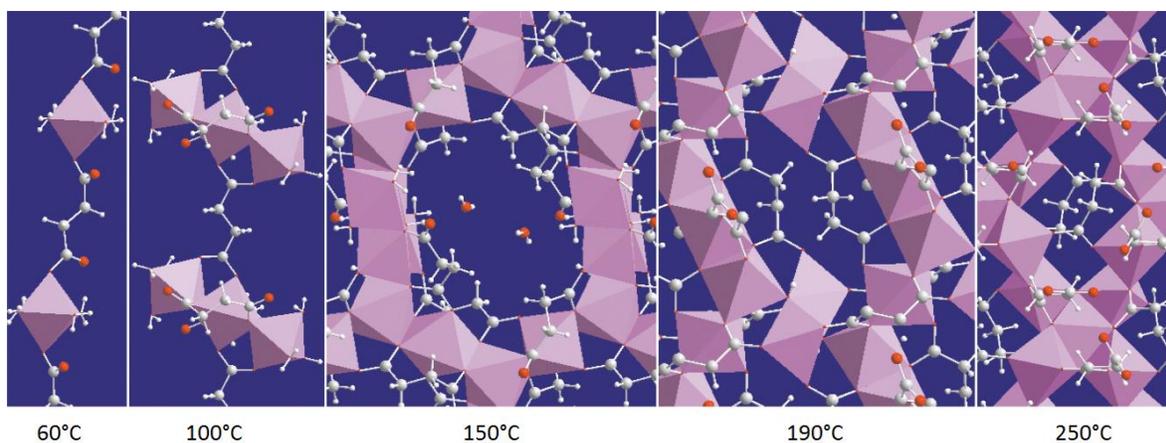


Figura 11.2 Fases de succinato de cobalto a diferentes temperaturas de síntesis¹¹⁰.

Es prudente suponer que las redes metal-orgánicas fueron desarrolladas mucho tiempo después que los compuestos de coordinación discretos, no por negligencia, sino en parte debido a la dificultad para caracterizarlas. Muchas de las nuevas redes metal-orgánicas tienen estructuras que deben ser resueltas mediante difracción de radiación de sincrotrón^{xlv} debido a que la mala calidad de los cristales imposibilita la resolución de su estructura mediante los difractómetros de monocristal convencionales. Debe entenderse que, pese a que las primeras redes metal-orgánicas podían ser obtenidas al redissolver y recrystalizar una disolución con los tectones correspondientes, la mayoría de las redes metal-orgánicas presentan una solubilidad demasiado baja como para realizar tales procedimientos.

El tamaño pequeño y la calidad baja de los cristales de redes metal-orgánicas es comprensible mediante los mecanismos descritos a continuación. La espontaneidad en condiciones de presión y temperatura constantes, se rige por un mínimo en la energía libre de Gibbs de acuerdo con la ecuación (11.1).⁵³

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (11.1)$$

La mayoría de las redes metal-orgánicas contienen fuertes enlaces de coordinación, por lo que la energía de la reacción de formación (ΔH) a partir de las especies en disolución es muy negativa. Claramente, la formación de una red metal-orgánica a partir de las especies en disolución es un proceso entrópicamente desfavorable, sin embargo, el aporte entrópico

^{xlv} La radiación de sincrotrón tiene varias ventajas para la elucidación de estructuras mediante rayos-X: Alta intensidad, buena colimación de la radiación y tamaño focal pequeño, entre otras.¹²⁷

($-T\Delta S$) a temperaturas menores a las de descomposición de los ligantes orgánicos no contrapone efectivamente al aporte entálpico, y por lo tanto la redisolución de los tectones no ocurre en una medida considerable.^{xlvi} Este hecho restringe las técnicas habituales para lograr el crecimiento de cristales en el laboratorio basadas en la recristalización del producto.

Al sintetizar una red metal-orgánica suele suministrarse calor al sistema para superar la barrera energética correspondiente a la formación del enlace de coordinación. Los fenómenos que rigen la cinética de formación de este enlace se describen posteriormente (sección 11.3). El proceso de formación de cristales incluye varias etapas. En la primera de ellas se forma un oligómero de tectones (embrión), cuyo tamaño crece conforme más moléculas de tectones se adhieren a su superficie en un proceso de autoorganización¹¹¹. Durante esta etapa, la tensión interfásial entre el cristal y el medio de reacción, se opone energéticamente al crecimiento del embrión. Únicamente si el tamaño del embrión logra igualar al tamaño crítico de nucleación, la energía libre ante la asociación de nuevas moléculas es igual a la tensión interfásial y existe la misma probabilidad, tanto de que el cristal se redisuelva, como de que continúe su crecimiento hasta el equilibrio químico.¹¹¹ El crecimiento de embriones hasta el tamaño crítico de nucleación es un proceso claramente endergónico (ΔG positivo), y por lo tanto su ocurrencia tiene una naturaleza estocástica. Mientras se preserve la supersaturación en el medio de reacción, la barrera energética que tal proceso implica (figura 11.3)¹¹¹ es superada con mayor frecuencia conforme se aumenta la temperatura. Esto significa que al aumentar la temperatura de reacción para acelerar la formación de los enlaces covalentes de coordinación (sección 3), se favorece la formación de embriones termodinámicamente estables, y en consecuencia, los cristales resultantes son de tamaños muy pequeños. Considérese que las condiciones de reacción para obtener redes metal-orgánicas frecuentemente requieren elevadas temperaturas y largos tiempos de reacción, por lo que difícilmente es viable una disminución en la temperatura a fin de obtener cristales de mejor calidad y con mayor tamaño.

^{xlvi} Esto conlleva a que, a diferencia de los casos comunes en la química orgánica y de coordinación, no se realice la cristalización en las redes metal-orgánicas como un proceso de purificación, sino durante la misma síntesis. Como es de esperarse, la baja solubilidad de las redes metal-orgánicas reduce la floculación de los cristales en la digestión de Ostwald, lo cual puede restringir el uso de papeles de filtro convencionales para la purificación de estos materiales.

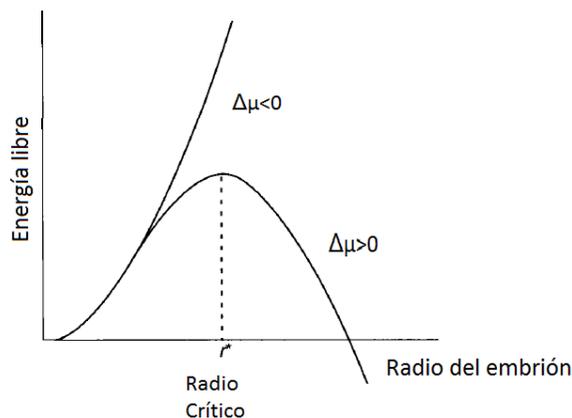


Figura 11.3 Barrera energética para formar embriones según radio y supersaturación ($\Delta\mu$).¹¹¹

11.3. Mecanismo de reacción de coordinación.

El trasfondo teórico detrás de la energía de activación es extenso y parte de la concepción de dos posibles escenarios a lo largo de las reacciones de coordinación^{xlvii}. En ambos casos, la energía libre de los productos es menor a la de los reactivos, lo cual es una condición necesaria para que el proceso suceda de forma espontánea. En el primero de los casos (imagen (a) de la figura 11.4) la barrera energética corresponde a la existencia de un estado de transición con una mayor energía que los productos y reactivos. En el segundo, (imagen (b) de la figura 11.4) la existencia de un estado intermediario reactivo entre los productos y los reactivos lleva a dos barreras energéticas. La primera de estas barreras corresponde a un estado de transición entre los reactivos y el intermediario reactivo, mientras que la segunda corresponde al estado de transición entre el intermediario reactivo y los productos.

^{xlvii} La energía necesaria para formar el enlace de coordinación está relacionada con la cinética de las reacciones de complejación descritas en la literatura general de la química de coordinación.⁸⁶

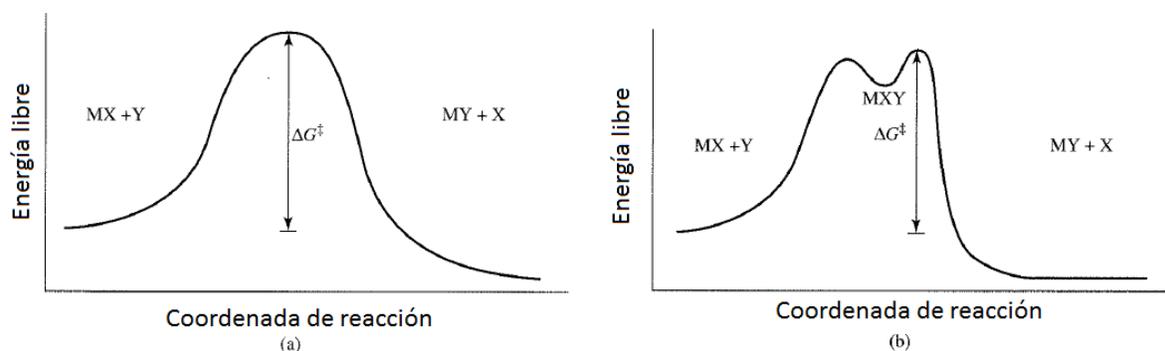


Figura 11.4 Barreras energéticas en las reacciones de sustitución de ligante. En la imagen (a) no existe intermediario reactivo. En la imagen (b) el intermediario reactivo está asociado a un mecanismo de activación asociativa.⁸⁶

La altura de la barrera energética define la energía de activación para formar un nuevo enlace de coordinación o, en su defecto, para la sustitución de ligantes enlazados al átomo central. En cualquiera de los casos (con existencia o no, de un intermediario reactivo), la barrera energética corresponde a la diferencia en energía libre entre el estado de transición más energético y la energía libre de los reactivos.

La altura de la barrera energética se relaciona con la cinética de la reacción de acuerdo con la ecuación de Arrhenius (11.2):

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (11.2)$$

Aquí, k es la constante cinética de reacción; A es el factor de frecuencia, el cual se relaciona con el distanciamiento temporal de los encuentros (o choques) entre los reactivos; E_a es la energía de activación; R es la constante universal de los gases y T es la temperatura.

Muchos de los estudios acerca de la cinética de las reacciones de coordinación se relacionan con la identificación de los factores que afectan la energía de activación. El primer punto a considerar consiste en el hecho que no todas las reacciones en la química de coordinación ocurren a través de los mismos mecanismos; el segundo, en que existen fenómenos que ocurren en los orbitales atómicos y moleculares, que por la diversidad electrónica de los elementos metálicos, afectan en diferente medida a cada uno de ellos; y el tercero, que la cinética de la reacción puede depender de la ruptura de enlaces en los reactivos, más que de la formación de enlaces para generar los productos, y por lo tanto puede depender de los factores necesarios para lograr tales rupturas.

Existen tres mecanismos ideales en las reacciones de sustitución en los compuestos de coordinación. La diferencia entre éstos reside en el tipo de estado de transición relacionado con la barrera energética y en la existencia de intermediarios reactivos. En el primer mecanismo de reacción, llamado *activación disociativa* (o *D*), sucede la ruptura de un enlace entre el centro metálico y uno de los ligantes en la esfera de coordinación, lo cual lleva a la formación de un sitio vacante en el metal, el cual es posteriormente ocupado por una nueva molécula (la cual idealmente pertenece al ligante de interés). En el segundo mecanismo, sucede primero la formación de un enlace del centro metálico con un nuevo ligante, y posteriormente sucede la ruptura de un enlace entre el centro metálico y uno de los ligantes a los que originalmente se encontraba enlazado (*activación asociativa* o *A*). En el tercer mecanismo, llamado *reacción de intercambio* o *I*, los procesos de formación de un enlace con el nuevo ligante y la ruptura del enlace con el ligante anterior suceden simultáneamente. Si la formación del enlace ocurre esencialmente antes de la ruptura del enlace con el grupo saliente, el mecanismo es llamado *intercambio asociativo* o *I_a*. En cambio, si la ruptura del enlace con el grupo saliente ocurre antes de la formación del nuevo enlace, el mecanismo es llamado *intercambio disociativo* o *I_d*. La diversidad en los intermediarios reactivos y en los factores que los afectan, hacen que cada uno de estos mecanismos obedezca una cinética distinta.^{xlvi}

En la reacción de sustitución de un complejo octaédrico, el estado de transición puede involucrar, ya sea una especie en la que el centro metálico tenga cinco enlaces a través de un mecanismo *D* o *I_d*, o una en la que el centro metálico tenga siete, a través de un mecanismo *A* o *I_a*. Este cambio en el número de coordinación de los metales, conlleva un cambio en su geometría, y por lo tanto la energía de activación en esta clase de reacciones tiene una contribución originada por el cambio en la energía de estabilización del campo ligante en el estado de transición. En los compuestos octaédricos, el impedimento estérico de los ligantes lleva a que comúnmente las reacciones de sustitución ocurran a través de un mecanismo de activación disociativa. En el caso de los metales de transición, la energía de estabilización del campo ligante depende de la ocupación electrónica en los orbitales d. Por tal razón, la

^{xlvi} En la literatura se puede encontrar el desarrollo matemático para encontrar el orden de reacción en cada uno de estos casos.⁸⁶

labilidad de éstos depende de su configuración electrónica y de la fuerza del campo ligante. Las tendencias generales se muestran a continuación:

Reacciones lentas	Intermedias	Reacciones rápidas
d ³ , bajo espín d ⁴ , d ⁵ y d ⁶ . Campo alto d ⁸	Campo bajo d ⁸	d ¹ , d ² , d ⁷ , d ⁹ , d ¹⁰ y alto espín d ⁴ , d ⁵ y d ⁶

Tabla 11.1 Clasificación de la labilidad de los metales de transición de acuerdo a la configuración electrónica en los orbitales d en reacciones de sustitución de ligantes por medio de activación disociativa.⁸⁶

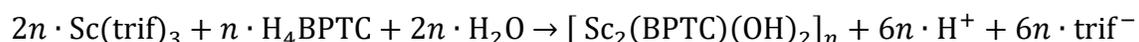
Puede notarse que las redes metal-orgánicas que pueden ser sintetizadas a temperatura ambiente tienen metales lábiles. Por ejemplo, MOF-5, MOF-74, MOF-177 y ZIF-8 contienen Zn(II), el cual tiene una configuración d¹⁰ y HKUST-1 contiene Cu(II) con una configuración d⁹.

Otros factores del ión metálico que pueden afectar la constante de reacción de los compuestos octaédricos, son el estado de oxidación y el radio iónico del centro metálico. Radios más pequeños y estados de oxidación más altos suelen dar lugar a reacciones más lentas debido a la mayor atracción electrostática entre el átomo central y los ligantes adjuntos.^{86,112,113}

11.4. Condiciones de síntesis de NOTT-400.

Si bien, las condiciones de reacción para la síntesis de este material fueron elucidadas por el grupo de M. Schröder a través de múltiples ensayos con variaciones sistemáticas, y el mecanismo de reacción, así como la función de cada uno de los componentes se desconoce, algunos aspectos químicos en el proceso de formación del material pueden ser concebidos racionalmente:

- Al balancear la reacción de formación de NOTT-400 a partir de sus reactivos, se deduce que el medio de reacción se acidifica ante la formación del producto:



- El tampón (HDMF⁺ ↔ DMF + H⁺) generado por la presencia de DMF y ácido clorhídrico reduce los cambios de acidez causados por el avance de la reacción.
- Las tendencias generales del escandio sugieren que en disolución, el ión Sc³⁺ se encuentre hexacoordinado (tabla 5.1), lo cual implicaría que el intercambio de

ligantes (disolvente por BPTC^{4-}) ocurre a través de un mecanismo de activación disociativa. El THF, al ser menos coordinante que el DMF o el agua, puede abandonar la primera esfera de coordinación de los iones de escandio con facilidad. Reducir la concentración de solventes coordinantes (DMF y agua) con THF, promueve la activación disociativa en la reacción de intercambio de ligantes. Así mismo, el THF reduce la constante dieléctrica del medio y posiblemente promueve la interacción coulombica entre los iones Sc^{3+} y BPTC^{4-} cuando aún están en disolución.

12. Apéndice 2. Modelos de adsorción y caracterización de las redes metal-orgánicas por adsorción de nitrógeno.

12.1. Análisis de adsorción de nitrógeno.

El análisis de adsorción de nitrógeno es una herramienta poderosa para la investigación de la porosidad de los materiales. El principio básico de esta técnica es la medición de la cantidad de nitrógeno adsorbido por el material bajo ciertas condiciones y el uso de ciertos modelos teóricos para interpretar lo que estas cantidades significan acerca de las propiedades del material como área superficial, volumen de poro, volumen de microporo, volumen total de poro, función de distribución de tamaño de poro, etc.⁴⁵

12.1.1. Isotermas de adsorción.

A temperatura constante, la cantidad de nitrógeno adsorbida depende del potencial químico de N₂ en la superficie del material. La razón de esto reside en que la espontaneidad está determinada por un mínimo en la energía libre de Gibbs y ésta se relaciona con el potencial químico de acuerdo con la ecuación (4.2). Medir el potencial químico directamente es imposible; no obstante, en condiciones de temperatura y composición constante, éste se relaciona con la presión de acuerdo con la siguiente ecuación.^{45,53}

$$\Delta\mu = (\mu_a - \mu_0) = -RT\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (12.1)$$

Aquí μ_a es el potencial químico de N₂ situado sobre la superficie de la muestra, μ_0 es el potencial químico de una fase compuesta por nitrógeno líquido, P es la presión del sistema, P_0 es la presión de saturación del nitrógeno a la temperatura T y R es la constante universal de los gases. Si el material cuya porosidad es determinada se mantiene a una temperatura criogénica constante, entonces la cantidad de nitrógeno adsorbida por la muestra depende únicamente de la presión y de la naturaleza del material.⁴⁵

$$n = f(\Delta\mu) = f\left(\frac{P}{P_0}\right)_T \quad (12.2)$$

Las mediciones podrían realizarse a temperaturas distintas al punto de evaporación del nitrógeno líquido. No obstante, debe considerarse que por encima de 126 K, el nitrógeno

no puede estar en estado líquido^{xlix} (por lo que al no existir un valor de P_0 , la ecuación 12.2 no podría aplicarse a temperaturas mayores), y que en cualquier caso la presión de vapor del nitrógeno líquido a 126 K es alrededor de 3.4 MPa, lo cual dificultaría la construcción del equipo de medición. Resulta muy práctico realizar las mediciones de área superficial utilizando nitrógeno líquido para mantener la temperatura criogénica, debido a que P_0 a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido es, por definición, igual a la presión atmosférica. Debe considerarse que al enfriar la celda de medición mediante este método, es inevitable la condensación y posterior disolución de agua en el nitrógeno líquido. Por las propiedades coligativas del nitrógeno líquido, la presencia de agua lleva a un aumento en la temperatura de ebullición. Ya que P_0 depende de la temperatura, ignorar esto en la medición del área superficial lleva a un error en valor de $\frac{P}{P_0}$, y por lo tanto, a mediciones erróneas. Esto puede corregirse mediante diferentes métodos: medir la temperatura del baño de nitrógeno, medir P_0 en una celda adicional del equipo, etc.

Normalmente, los equipos de análisis de adsorción agregan nitrógeno a la celda de medición hasta llegar a una presión programada previamente. Una vez lograda tal presión, dejan pasar el tiempo necesario para que la fase gaseosa y el nitrógeno adsorbido estén en equilibrio. Posteriormente, se mide la presión final y se prosigue al siguiente punto programado. De esta forma se obtiene la relación entre la cantidad de muestra adsorbida y el valor de $\frac{P}{P_0}$ de la ecuación 12.2.

Las isothermas de adsorción de nitrógeno son relaciones entre la cantidad de nitrógeno adsorbida y la presión relativa ($\frac{P}{P_0}$) de nitrógeno en el sistema a temperatura constante. Es posible extraer información acerca de la porosidad del material a partir de la forma de la isoterma. En la figura 12.1 se muestra la clasificación general de isothermas.

^{xlix} La presión de vapor de nitrógeno molecular se calcula mediante las constantes para la ecuación de Antoine encontradas en la literatura.¹²⁶

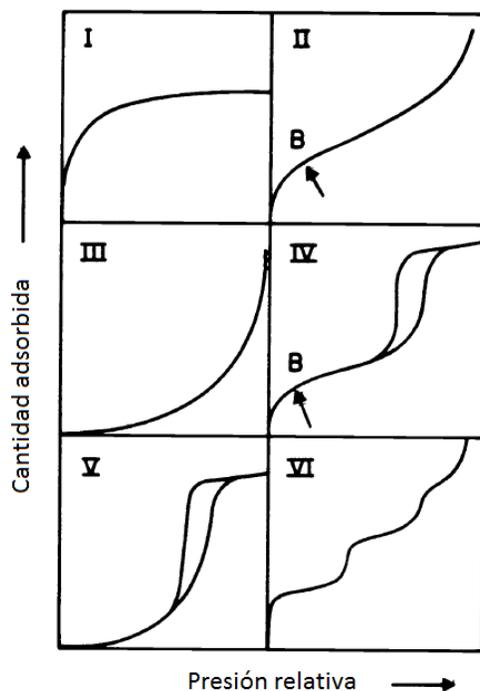


Figura 12.1 Clasificación de tipos de isothermas de acuerdo con IUPAC.⁴⁴

De interés para los fines de la presente investigación y la descripción del marco teórico relacionado con ésta, solamente las isothermas de tipo I son relevantes.¹ Estas isothermas se caracterizan por la presencia de una sección horizontal a altos valores de presión relativa. Las isothermas de tipo I se pueden encontrar en todos los materiales donde existan restricciones para la formación de multicapas y en los que el proceso de captura de adsorbato consiste en su quimisorción en el material. En los materiales microporosos (con poros cuyo diámetro es menor a 2 nm), el impedimento generado por el pequeño tamaño de los poros lleva a que las multicapas no se formen en la misma forma que en los materiales macroporosos. El crecimiento de las multicapas sobre una superficie del microporo se ve obstruido por las capas formadas sobre las paredes adyacentes. De esta forma, el crecimiento de capas subsecuentes está limitado por el llenado del poro. En las isothermas del tipo I se puede estimar de forma aproximada la capacidad de adsorción de un material a partir de la altura de la sección horizontal (véase sección 12.1.2.1).

¹ Los fenómenos causantes de los distintos tipos de isothermas se describen ampliamente en la literatura.^{44,45}

12.1.2. Modelos de adsorción.

Para conocer los valores numéricos de los parámetros de interés en relación con la porosidad de los materiales mediante análisis de adsorción de gases, es necesario utilizar un modelo matemático que esté acorde con los fenómenos en el proceso de adsorción que ocurren sobre el material. Nuevos modelos son desarrollados frecuentemente y los modelos más utilizados suelen estar programados en el software para el control de los equipos de análisis de adsorción de gases. No existe un modelo de adsorción que pueda aplicarse a todos los materiales sin importar su porosidad u homogeneidad electrónica de su superficie. Como se describe en la sección 4, las redes metal-orgánicas pueden variar ampliamente en términos de porosidad y del decorado en los poros, por lo que estrictamente no existe un modelo universal para interpretar un valor del área superficial a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno. No obstante, con la finalidad de permitir una comparación en los parámetros de interés de las redes metal-orgánicas, los modelos de Langmuir (sección 12.1.2.1) y BET (sección 12.1.2.2)⁵ son generalmente utilizados en el estudio de las redes metal-orgánicas sin importar su estructura o funcionalidad, incluso si ambos modelos son inadecuados para determinar el área superficial en sustancias microporosas.¹¹⁴ Todo análisis realizado a partir de estos parámetros debe ser interpretado considerando que la determinación precisa del área superficial involucra el conocimiento de los mecanismos de adsorción y que el uso generalizado de los modelos de Langmuir y BET conlleva a un error en la medición.

12.1.2.1. Modelo de Langmuir.

En el modelo de Langmuir, el adsorbente tiene funcionalidades que interactúan con el adsorbato y que comprenden los sitios de anclaje del material⁴⁵ (como se muestra en la figura 4.1). La constante de afinidad está regida por la energía libre del proceso de adsorción y se asume que tal energía es igual en todos los sitios de anclaje. La ecuación que relaciona la fracción de sitios ocupados por adsorbato en relación con los sitios totales, bajo los fenómenos asumidos en este modelo, es la siguiente:^{45,53}

$$\theta = \frac{K_p(P_s/P_0)}{1 + K_p(P_s/P_0)} \quad (12.3)$$

Aquí, K_p es la constante de afinidad en función de la presión parcial del adsorbato, P_s es la presión parcial del adsorbato, P_0 es la presión del estado estándar del adsorbato (1 atm) y θ es la fracción de los sitios ocupados con respecto a los sitios totales (u ocupación). Cuando

$K_p P_S \gg 1$, la gran mayoría de los sitios de anclaje se encuentran ocupados ($\theta \approx 1$). Por esta razón, la capacidad total de sustrato puede ser determinada conociendo la cantidad adsorbida a presiones altas. Al asumir que toda la superficie del material está compuesta por sitios de anclaje, se puede determinar el área superficial mediante la siguiente ecuación:⁴⁵

$$S_t = \frac{W_{ads} \bar{N} A_x}{\bar{M}} \quad (12.4)$$

Aquí, S_t es el área superficial del material, \bar{M} es la masa molar del adsorbato, A_x es el área transversal de cada molécula de adsorbato y W_{ads} es el peso total de adsorbato capturado por la muestra, el cual puede determinarse directamente por la altura de la sección horizontal de una isoterma tipo I.

Si bien, es posible calcular el área de Langmuir en todos los materiales que presentan una isoterma tipo I, la existencia de una isoterma de este tipo no implica que la adsorción suceda estrictamente de acuerdo con el mecanismo asociado al modelo matemático de las isotermas de Langmuir.^{45,114} Como se mencionó anteriormente, cualquier impedimento a la formación sucesiva de capas de adsorbato sobre la superficie del material lleva a isotermas tipo I. Claramente es de esperarse que el área de Langmuir sobreestime frecuentemente el área superficial real del material y que esta diferencia aumente conforme se incremente el impacto de las interacciones entre moléculas de adsorbato sobre la capacidad de adsorción del material.

12.1.2.2. Modelo BET.

El modelo BET (Brunauer–Emmett–Teller) asume la formación de una serie de capas de nitrógeno que se forman sobre la superficie del material.^{45,115} El proceso matemático para obtener una ecuación a partir de este proceso es riguroso y puede encontrarse en la literatura.¹¹⁵ En el modelo BET se grafica el valor de $\frac{1}{W \left[\frac{P}{P_0} - 1 \right]}$ en función de la presión relativa y se ajusta a la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{W \left[\frac{P}{P_0} - 1 \right]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (12.5)$$

Aquí, W es la cantidad de nitrógeno adsorbida por la muestra, W_m es el peso de nitrógeno adsorbido en la primera capa sobre el material y C es una constante relacionada

con la energía de adsorción. Si los fenómenos en el proceso de adsorción corresponden a los aquellos considerados en el modelo BET, al graficar $\frac{1}{W\left[\frac{P}{P_0}-1\right]}$ en función de $\left(\frac{P}{P_0}\right)$, se observaría una línea recta. Mediante una regresión lineal, es posible obtener los valores de W_m y de C . Una vez que se conoce el peso total de la primera capa de nitrógeno adsorbida sobre el material, el área total S_t puede calcularse mediante la siguiente ecuación:

$$S_t = \frac{W_m \bar{N} A_x}{\bar{M}} \quad (12.6)$$

Aquí, \bar{N} es el número de Avogadro, \bar{M} es la masa molar del nitrógeno y A_x es el área transversal de cada molécula de nitrógeno. El área específica se obtiene al dividir S_t entre la masa de la muestra.

El modelo BET es generalmente utilizado para realizar mediciones del área superficial en muestras mesoporosas; no obstante, es el modelo de adsorción más utilizado en las redes metal-orgánicas pese a que muchas de éstas son microporosas. La problemática de utilizar el modelo BET para determinar el área superficial de muestras microporosas reside en que algunas de las condiciones necesarias para la validez del modelo no se cumplen. En el modelo BET se asume que las propiedades de evaporación y condensación de las moléculas de adsorbato a partir de la segunda capa adsorbida son las mismas que en estado líquido. En este sentido, en el modelo no se contemplan las limitaciones estéricas para el acomodo de moléculas de adsorbato en la multicapa que ocurren inevitablemente dentro de microporos. Por tal razón, las determinaciones realizadas mediante este modelo están sujetas a un error experimental que varía dependiendo del diámetro de poro y de la medida en la que en éste se pueden formar multicapas de adsorbato.¹¹⁴

Por encima de esto, la problemática del uso del modelo BET para determinaciones de área en sustancias microporosas no reside en la reproducibilidad de la medición, sino en que distintos valores de área superficial pueden ser interpretados a partir de la misma isoterma de adsorción. Específicamente, la ambigüedad del cálculo consiste en que diferentes regiones del diagrama BET pueden aparentar diferente linealidad, de modo que la selección del intervalo de interés, y por lo tanto del resultado de la medición, puede resultar puramente subjetiva.¹¹⁴

13. Apéndice 3. Topología y estructura de NOTT-400.

El material NOTT-400 cristaliza en el grupo espacial enantiomórfico $I4_122$.⁴⁹ Cada ión de escandio en la estructura preserva la geometría octaédrica preferente del escandio (III). Éste se encuentra coordinado a 6 donadores de oxígeno: cuatro de éstos provienen del ligante y dos, de grupos μ_2 -OH, cada uno vinculado a dos iones Sc (III). Las entidades de coordinación octaédricas formadas por los átomos de escandio y oxígeno se encuentran interconectadas por los vértices, formando unidades estructurales secundarias en forma de pilares periódicos en una dimensión. Estos pilares se muestran en la figura 13.1 y son análogos a los descritos en otros materiales como NOTT-300³⁹ (figura 3.10 de la sección 3.4), NOTT-401⁴⁹ o InOF-1.⁸²

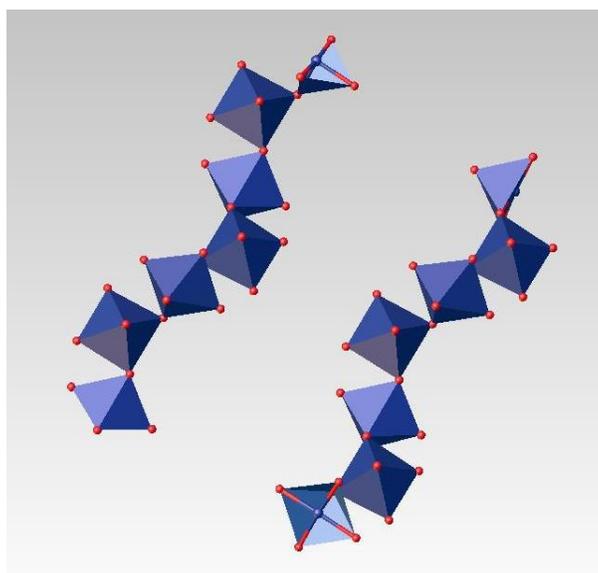


Figura 13.1 Representación atómica de la SBU de la red metal-orgánica NOTT-400.^{li}

El enantiomorfismo de la red metal-orgánica NOTT-400 es peculiar desde varios aspectos. El primero reside en que la estructura es enantiomórfica pese a que ningún reactivo es quiral. Tras el proceso de autoorganización molecular que da origen a la formación de la red metal-orgánica NOTT-400, la SBU periódica es no-centrosimétrica, pero a diferencia de

^{li} Las estructuras de NOTT-400 mostradas en esta sección fueron generadas con OLEX2⁷¹ y los datos cristalográficos disponibles en la literatura⁴⁹ salvo que se especifique lo contrario.

otras redes metal-orgánicas, como MOF-74¹¹⁶ o NOTT-401,⁴⁹ todas las SBU de un mismo cristal preservan la misma quiralidad.

La segunda peculiaridad reside en las características del grupo espacial $I4_122$. Este grupo, entre otras cosas, se caracteriza por la existencia de un eje tornillo cuaternario que progresa en sentido de las manecillas del reloj (similar a una espiral de mano izquierda), denotado como “4₁”. Intuitivamente, se podría asumir la existencia de un grupo espacial análogo, caracterizado por tener un eje tornillo cuaternario que, en vez de progresar en sentido de las manecillas del reloj, progresara en la dirección opuesta (espiral de mano derecha), denotado como “4₃”. Esto es, en otras palabras: un grupo espacial correspondiente a la imagen especular del grupo espacial $I4_122$, el cual debería expresarse como $I4_322$. Existen artículos que mencionan al grupo espacial $I4_322$ por diversas razones;^{39,117,118} sin embargo, a diferencia de otros grupos espaciales conceptualmente similares (como el grupo espacial $P4_322$), el grupo espacial $I4_322$ no se encuentra descrito en las tablas internacionales de cristalografía.¹¹⁹ De forma paralela, tampoco existen en las tablas internacionales de cristalografía otros grupos espaciales centrados en el cuerpo (I), caracterizados por tener un eje de tornillo cuaternario que progresa en dirección contraria a las manecillas del reloj.¹¹⁹ No existen grupos espaciales cuya representación en la terminología de Hermann–Mauguin inicie con “ $I4_3$ ”.¹²⁰

La razón de esto reside en que la operación de simetría correspondiente a un eje de tornillo cuaternario (rotación cuaternaria y traslación) en conjunto con la traslación correspondiente al centrado en el cuerpo, generan las operaciones de simetría correspondientes a un eje de tornillo cuaternario ubicado en otra parte de la celda unitaria, el cual progresa en sentido opuesto al eje de tornillo cuaternario definido originalmente.¹²⁰ⁱⁱⁱ Por ejemplo, al colocar la gráfica de los elementos de simetría del grupo espacial $I4_122$ como se encuentra en las tablas internacionales de cristalografía sobre la imagen correspondiente a la estructura de la red metal-orgánica NOTT-400 vista desde el eje c (figura 13.2a)¹¹⁹ pueden notarse las siguientes características:

ⁱⁱⁱ Aunque esto puede ser conceptualmente complicado, matemáticamente puede desarrollarse.

- La ubicación de un eje de tornillo cuaternario coincide con el vector de propagación de la SBU. De esta forma, la quiralidad de la SBU define el sentido en el que progresa tal eje de tornillo cuaternario.
- A lo largo de las aristas paralelas al eje *c* en la celda unitaria se encuentran ejes binarios, los cuales se relacionan por simetría traslacional. El centrado en el cuerpo traslada tales ejes de las aristas al centro, mientras que los ejes de tornillo cuaternario trasladan los ejes binarios de las aristas de la celda unitaria a las caras, es decir, los 9 ejes binarios que se muestran en la imagen están relacionados por simetría.
- En la celda unitaria se presentan tanto dos ejes de tornillo que progresan en sentido de las manecillas del reloj, como dos ejes de tornillo que progresan en contra. Los ejes de tornillo que progresan en sentido de las manecillas del reloj no están relacionados por simetría con los ejes de tornillo que progresan en contra.
- En la imagen especular de esta estructura, la quiralidad de la SBU cambiaría, haciendo que los ejes tornillo ubicados en ésta cambien el sentido en el que progresan. De forma análoga cambiarían también de sentido los ejes de tornillo ubicados en el centro del poro. Por tal razón, la imagen especular de esta estructura presentaría tanto dos ejes de tornillo que progresan en sentido de las manecillas del reloj, como dos ejes de tornillo que progresan en contra.

La conclusión de este análisis es que la imagen especular del grupo espacial $I4_122$, no es el grupo espacial $I4_322$, sino nuevamente el grupo $I4_122$. Por esta razón, el grupo espacial $I4_322$ no se encuentra descrito en las tablas internacionales de cristalografía. Pese a esto, existen claramente dos estructuras enantiomórficas posibles para NOTT-400: en una de ellas la SBU contiene un eje tornillo cuaternario que progresa en sentido de las manecillas del reloj (similar a una espiral de mano izquierda), mientras que en la otra, la SBU contiene un eje tornillo cuaternario que progresa en la dirección opuesta (espiral de mano derecha).

En la síntesis de esta red metal-orgánica, no hay factores presentes que generen una preferencia hacia uno u otro enantiómero, por lo que el producto de la reacción corresponde a una mezcla racémica de ambos.

La estructura de la red metal-orgánica NOTT-400 se presenta en la figura 13.2. En ésta se muestra lo siguiente: la interconexión de los pilares vista desde el eje *c* (paralela al

eje de tornillo cuaternario) ilustrando los elementos del simetría (a); los canales en la estructura cuyas paredes están formadas por los ligantes que interconectan las SBUs en forma de pilares vistos desde una perspectiva arbitraria (b); y los canales de la estructura vistos desde el eje c mostrando el diámetro del canal^{liii} (8.1 Å).

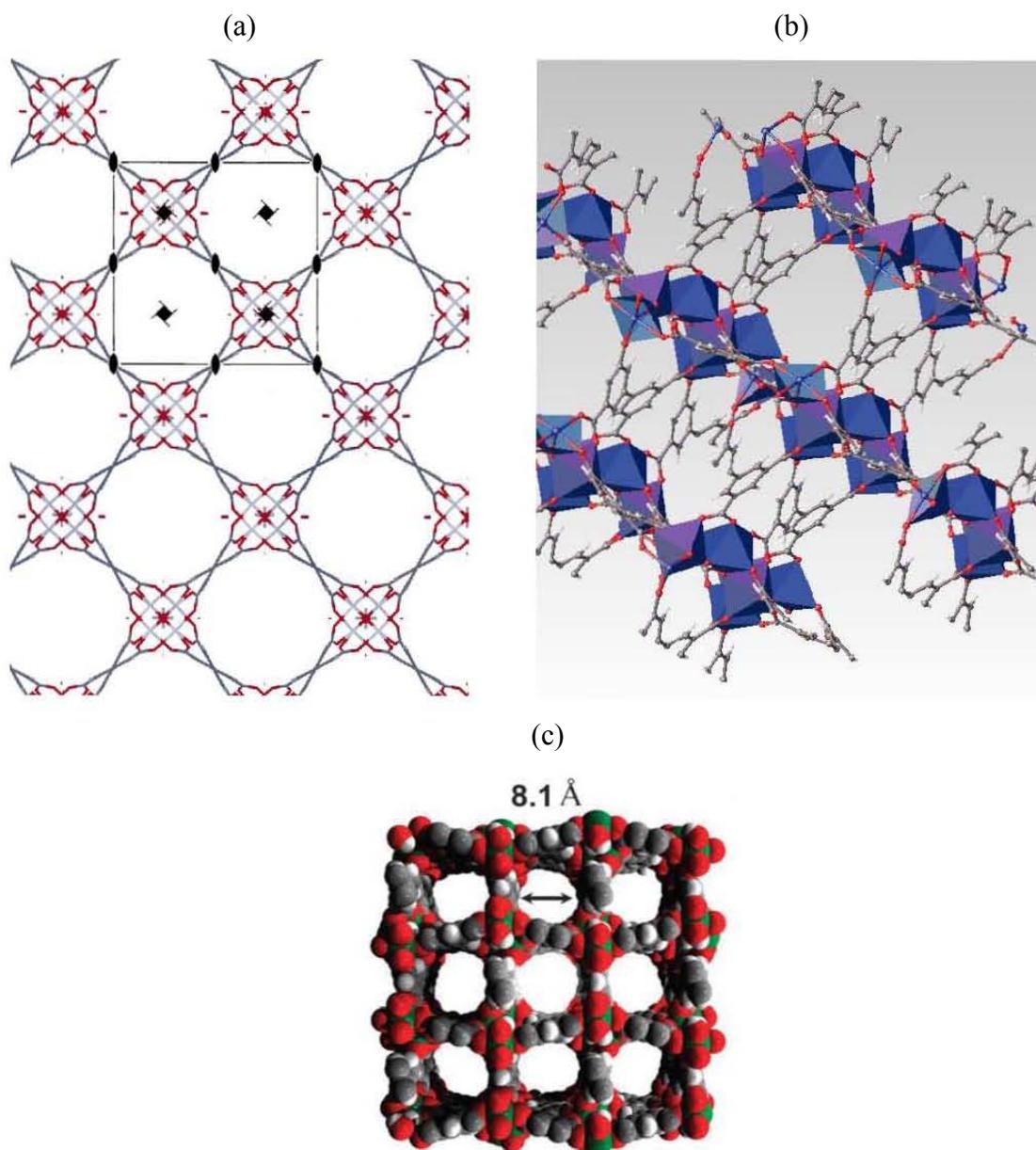


Figura 13.2 Interconexión de los pilares vista desde el eje c (paralela al eje de tornillo cuaternario) ilustrando los elementos del simetría (a); los canales en la estructura cuyas paredes están formadas por los ligantes que interconectan las SBUs en forma de pilares vistos desde una perspectiva arbitraria (b); y los canales de la estructura vistos desde el eje c mostrando el diámetro del canal (8.1 Å) (c).⁴⁹

^{liii} Tomando en cuenta el radio de van der Waals de los átomos en la superficie del canal.

Como se menciona en la sección 2, las redes metal-orgánicas se clasifican de acuerdo con la naturaleza de los ligantes, su porosidad y su topología. La topología de la red NOTT-400 es llamada “nth” y también está presente en otras redes metal-orgánicas isoestructurales como NOTT-300^{liv} e InOF-1. Este tipo de redes se caracterizan por tener dos tipos de nodos. Uno de ellos se encuentra en el ligante orgánico y el segundo, en los puntos de extensión de la SBU. Así mismo, la red contiene 5 tipos distintos de aristas (vínculos entre nodos) relacionado por simetría.

O’Keffee y colaboradores³⁷ recomiendan que el ligante BPTC⁴⁻ sea descrito como una estructura compuesta por dos nodos en vez de uno. Es decir, en vez de concebir a este ligante como un único nodo tetratópico (con 4 puntos de extensión), se describa como dos nodos tritópicos (con 3 puntos de extensión cada uno) enlazados. En la figura 13.3 se comparan ambas concepciones. Nótese que los dos nodos de ésta última concepción están relacionados por simetría y pertenecen, por lo tanto, al mismo tipo de nodo.^{lv}

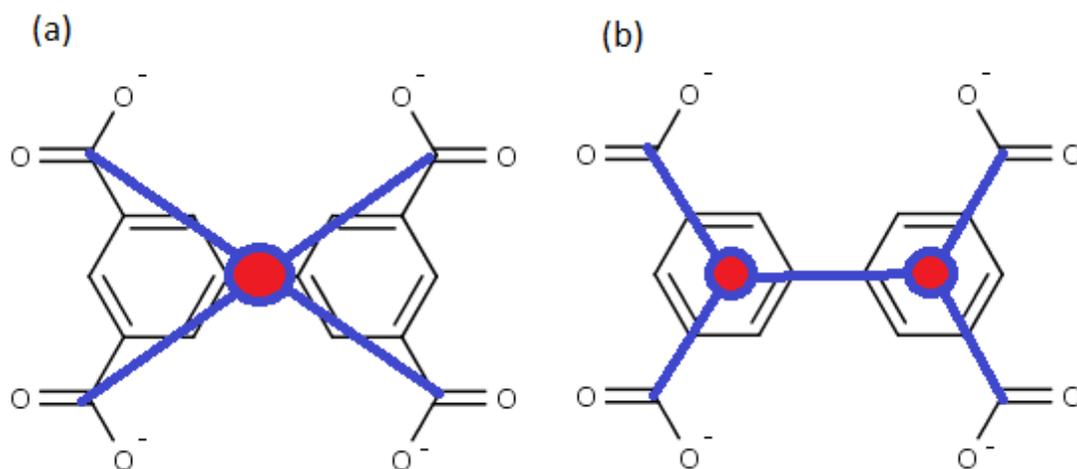


Figura 13.3 Comparación entre las dos formas posibles de representar topológicamente al ligante orgánico en la red metal-orgánica NOTT-400. En la imagen (a) el ligante se compone por un único nodo tetratópico, y en la (b), por dos nodos tritópicos. La segunda opción es recomendada sobre la primera.

La asignación de nodos en la SBU resulta más compleja debido a la ambigüedad de los criterios para asumir que dos puntos de extensión en ésta se encuentra enlazados o no. De

^{liv} De acuerdo con la base de datos RCSR, la cual está orientada a topología de redes metal-orgánicas y zeolitas.¹²¹

^{lv} La red topológica de una red metal-orgánica contiene todos los elementos de simetría presentes en el cristal. La relación inversa no se cumple necesariamente.

acuerdo con la descripción de la red nth en la base de datos RCSR, el segundo tipo de vértices, correspondientes a la SBU periódica, son pentatónicos.¹²¹ Con esta información, las coordenadas de los vértices reportadas en dicha base de datos y los elementos simetría del grupo espacial, se puede generar computacionalmente una representación de la red nth, la cual se muestra en la figura 13.4. Finalmente, removiendo los nodos correspondientes al ligante, se obtiene la imagen mostrada en la figura 13.5, la cual representa topológicamente a la SBU.

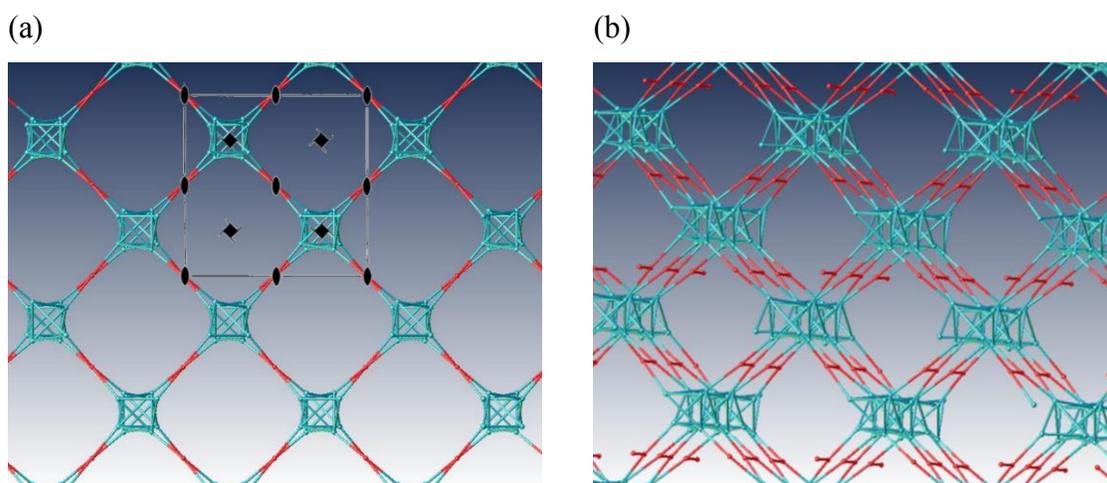


Figura 13.4 Vista de la representación topológica NOTT-400 desde el plano (001) mostrando los elementos de simetría vistos desde el plano, en semejanza a la imagen 5.3a (a), y vista desde un punto arbitrario (b).

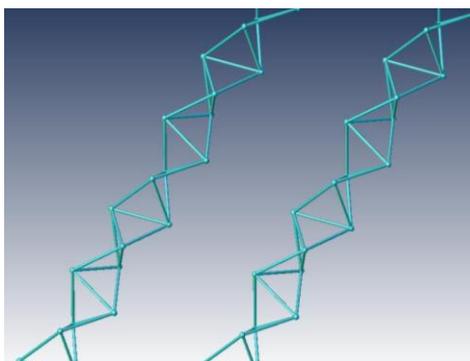


Figura 13.5 Representación topológica de la SBU de la red metal-orgánica NOTT-400.

En la figura 13.6 se comparan las representaciones topológica y atómica de la red NOTT-400 vistas a lo largo del plano (110). A partir de esta comparación se puede apreciar la equivalencia entre ambas representaciones.

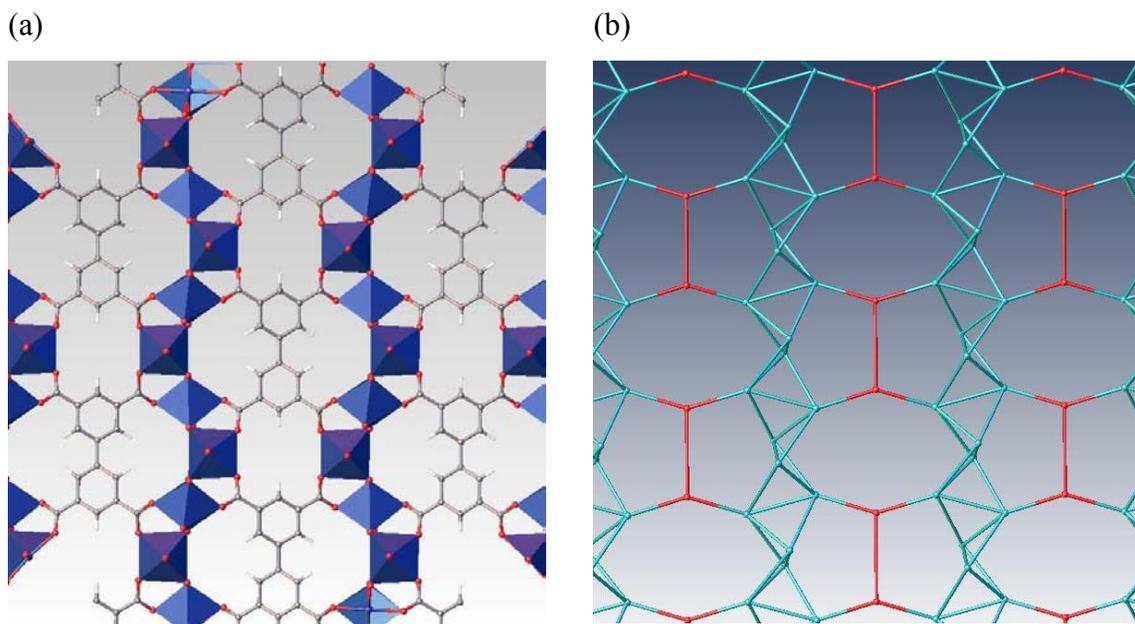


Figura 13.6 Representaciones atómica (a) y topológica (b) de la red NOTT-400 vistas a lo largo del plano (110).

El grupo de M. Schröder y colaboradores⁴⁹ realizaron el análisis de adsorción de N₂ de esta red metal-orgánica después de remover las moléculas de disolvente ocluidas en ésta (véase sección 6.1), reportando un área BET de 1350m²/g y un volumen total de poro de 0.56 cm³/g.

Referencias.

- (1) Earth System Research Laboratory <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/> (agosto 2015).
- (2) Ernmenta, I.; Nel, L. P. A. *Climate Change 2014 Synthesis Report*.
- (3) Demicco, R. V.; Lowenstein, T. K.; Hardie, L. A. *Geology* **2003**, *31*, 793.
- (4) Fischer, H.; Wahlen, M.; Smith, J.; Mastroianni, D.; Deck, B. *Science* **1999**, *283*, 1712.
- (5) Sumida, K.; Rogow, D.; Mason, J. *Chem. Rev.* **2011**, *112*, 724.
- (6) Demirbas, A. *Energy Sources, Part A* **2008**, *30*, 70.
- (7) Petron, G.; Tans, P.; Frost, G.; Chao, D.; Trainer, M. *J. Geophys. Res.* **2008**, *113*, 1.
- (8) Shafiee, S.; Topal, E. *Energy Policy* **2009**, *37*, 181.
- (9) Desideri, U.; Paolucci, A. *Energy Convers. Manag.* **1999**, *40*, 1899.
- (10) Simmons, J. M.; Wu, H.; Zhou, W.; Yildirim, T. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2177.
- (11) Rochelle, G. T. *Science* **2009**, *325*, 1652.
- (12) Le Bouhelec, E. B.; Mougin, P.; Barreau, A.; Solimando, R. *Energy Fuels* **2007**, *21*, 2044.
- (13) Da Silva, E. F.; Svendsen, H. F. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2007**, *1*, 151.
- (14) Peeters, A. N. M.; Faaij, A. P. C.; Turkenburg, W. C. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2007**, *1*, 396.
- (15) Oyenekan, B. A.; Rochelle, G. T. *AIChE J.* **2007**, *53*, 3144.
- (16) Čejka, J.; Corma, A.; Zones, S. *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*; 2010.
- (17) O'Keefe, M.; Peskov, M. A.; Ramsden, S. J.; Yaghi, O. M. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1782.
- (18) Jiang, J.; Yu, J.; Corma, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 3120.
- (19) Zhang, J.; Webley, P. A.; Xiao, P. *Energy Convers. Manag.* **2008**, *49*, 346.
- (20) Li, G.; Xiao, P.; Webley, P.; Zhang, J.; Singh, R.; Marshall, M. *Adsorption* **2008**, *14*, 415.
- (21) Li, G.; Xiao, P.; Webley, P.; Zhang, J.; Singh, R. *Energy Procedia* **2009**, *1*, 1123.
- (22) Konduru, N.; Linder, P.; Assaf-Anid, N. M. *AIChE J.* **2007**, *53*, 3137.

- (23) SciFinder Scholar Web Version <https://scifinder.cas.org/> (mayo 2015).
- (24) Jefferson, J.; Jefferson, O.; Connell, A.; Warren, B.; Helmstedt, T.; Ashton, D.; Koellhofer, D.; Shaw, S.; Williams, K.; O'Neill, M.; Epichev, I. The Lens <https://www.lens.org/> (mayo 2015).
- (25) MacGillivray, L. R. *Metal-Organic Frameworks: Design and Application*; Wiley, 2010.
- (26) Maddox, J. *Nature* **1988**, *335*, 201.
- (27) O'Keeffe, M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1215.
- (28) Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O'Keeffe, M.; Paik Suh, M.; Reedijk, J. *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1715.
- (29) Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Nature* **1999**, *402*, 276.
- (30) Chui, S. S.-Y.; Lo, S. M.-F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. *Science* **1999**, *283*, 1148.
- (31) Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O'Keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 3001.
- (32) Batten, S. R.; Neville, S. M.; Turner, D. R. *Coordination Polymers: Design, Analysis and Application*; Royal Society of Chemistry, 2009.
- (33) Robin, A. Y.; Fromm, K. M. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2127.
- (34) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Watcher, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, *3774*, 32.
- (35) Schubert, U.; Hüsing, N. *Synthesis of Inorganic Materials*; Wiley, 2012.
- (36) Kitagawa, S.; Noro, S. In *Comprehensive Coordination Chemistry II*; McClevery, J. A.; Meyer, T. J., Eds.; Elsevier, 2005; p. 9500.
- (37) O'Keeffe, M.; Yaghi, O. *Chem. Rev.* **2011**, 675.
- (38) Tranchemontagne, D. J.; Mendoza-Cortés, J. L.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1257.
- (39) Yang, S.; Sun, J.; Ramirez-Cuesta, A. J.; Callear, S. K.; David, W. I. F.; Anderson, D. P.; Newby, R.; Blake, A. J.; Parker, J. E.; Tang, C. C.; Schröder, M. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 887.
- (40) Rosi, N.; Eddaoudi, M.; Kim, J. *Angew. Chemie* **2002**, *1604*, 284.
- (41) Ortiz, A. U.; Boutin, A.; Coudert, F.-X. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5867.
- (42) Férey, G.; Serre, C. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1380.

- (43) Walton, K. S.; Millward, A. R.; Dubbeldam, D.; Frost, H.; Low, J. J.; Yaghi, O. M.; Snurr, R. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 406.
- (44) Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. a. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. a.; Rouquérol, J.; Siemieniewska, T. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
- (45) Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A.; Thommes, M. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*; 1st ed.; Springer Netherlands, 2004.
- (46) Horcajada, P.; Surblé, S.; Serre, C.; Hong, D.-Y.; Seo, Y.-K.; Chang, J.-S.; Grenèche, J.-M.; Margiolaki, I.; Férey, G. *Chem. Commun.* **2007**, *100*, 2820.
- (47) Llewellyn, P. L.; Bourrelly, S.; Serre, C.; Vimont, A.; Daturi, M.; Hamon, L.; Weireld, G. De; Chang, J.; Hong, D.; Hwang, Y. K.; Jhung, S. H. *Adsorpt. J. Int. Adsorpt. Soc.* **2008**, 7245.
- (48) Chui, S. S. Y.; Lo, S. M. F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, a G.; Williams, I. D. *Science* **1999**, *283*, 1148.
- (49) Ibarra, I. a; Yang, S.; Lin, X.; Blake, A. J.; Rizkallah, P. J.; Nowell, H.; Allan, D. R.; Champness, N. R.; Hubberstey, P.; Schröder, M. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8304.
- (50) I. Liska; J. Kruppcik; P. A. Leclercq. *J. High Resolut. Chromatogr.* **1989**, *12*, 577.
- (51) Braithwaite, A.; Smith, F. J. *Chromatographic Methods*; Springer Netherlands, 1999.
- (52) McDonald, T. M.; D'Alessandro, D. M.; Krishna, R.; Long, J. R. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2022.
- (53) Castellan, G. W. *Fisicoquímica*; Addison Wesley Longman de México S.A. de C.V., 1987.
- (54) Li, P.; Chen, J.; Zhang, J.; Wang, X. *Sep. Purif. Rev.* **2014**, *44*, 19.
- (55) Bao, Z.; Yu, L.; Ren, Q.; Lu, X.; Deng, S. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *353*, 549.
- (56) Yazaydin, A. Ö.; Snurr, R. Q.; Park, T.-H.; Koh, K.; Liu, J.; LeVan, M. D.; Benin, A. I.; Jakubczak, P.; Lanuza, M.; Galloway, D. B.; Low, J. L.; Willis, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18198.
- (57) Mason, J. A.; Sumida, K.; Herm, Z. R.; Krishna, R.; Long, J. R. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3030.
- (58) Caskey, S. R.; Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10870.
- (59) Dietzel, P. D. C.; Besikiotis, V.; Blom, R. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7362.
- (60) Britt, D.; Furukawa, H.; Wang, B.; Glover, T. G.; Yaghi, O. M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2009**, *106*, 20637.
- (61) Kizzie, A. C.; Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J. *Langmuir* **2011**, *27*, 6368.

- (62) Burtch, Ni. C.; Jasuja, H.; Walton, K. S. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10575.
- (63) Low, J. J.; Benin, A. I.; Jakubczak, P.; Abrahamian, J. F.; Faheem, S. a.; Willis, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15834.
- (64) Dean, J. A.; Lange, N. A. *Lange's Handbook of Chemistry*; 15th ed.; McGraw-Hill, 1999.
- (65) Lin, X.; Blake, A. J.; Wilson, C.; Sun, X. Z.; Champness, N. R.; George, M. W.; Hubberstey, P.; Mokaya, R.; Schro, M. J. *Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10745.
- (66) Chen, Y. F.; Lee, J. Y.; Babarao, R.; Li, J.; Jiang, J. W. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6602.
- (67) Wu, T.; Shen, L.; Luebbbers, M.; Hu, C.; Chen, Q.; Ni, Z.; Masel, R. I. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6120.
- (68) Nguyen, J. G.; Cohen, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4560.
- (69) Yu, J.; Balbuena, P. B. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2015**, *3*, 117.
- (70) Cmarik, G. E.; Kim, M.; Cohen, S. M.; Walton, K. S. *Langmuir* **2012**, *28*, 15606.
- (71) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339.
- (72) Valenzano, L.; Civalleri, B.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Nilsen, M. H.; Jakobsen, S.; Lillerud, K. P.; Lamberti, C. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1700.
- (73) Yu, J.; Ma, Y.; Balbuena, P. B. *Langmuir* **2012**, *28*, 8064.
- (74) Yazaydin, a O.; Benin, A. I.; Faheem, S. a.; Jakubczak, P.; Low, J. J.; Willis, R. R.; Snurr, R. Q. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1425.
- (75) Soubeyrand-Lenoir, E.; Vagner, C.; Yoon, J. W.; Bazin, P.; Ragon, F.; Hwang, Y. K.; Serre, C.; Chang, J. S.; Llewellyn, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10174.
- (76) Ho, N. L.; Perez-Pellitero, J.; Porcheron, F.; Pellenq, R. J. M. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 3600.
- (77) Ho, L. N.; Perez Pellitero, J.; Porcheron, F.; Pellenq, R. J. M. *Langmuir* **2011**, *27*, 8187.
- (78) Ho, N. L.; Porcheron, F.; Pellenq, R. J. M. *Langmuir* **2010**, *26*, 13287.
- (79) Ho, L. N.; Clauzier, S.; Schuurman, Y.; Farrusseng, D.; Coasne, B. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 2274.
- (80) Burr, B.; Lyddon, L. *GPA Annu. Conv. Proc.* **2008**, *1*, 100.
- (81) Lin, Q.; Wu, T.; Zheng, S.-T.; Bu, X.; Feng, P. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11852.

- (82) Qian, J.; Jiang, F.; Yuan, D.; Wu, M.; Zhang, S.; Zhang, L.; Hong, M. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9696.
- (83) Chen, B.; Ockwig, N. W.; Fronczek, F. R.; Contreras, D. S.; Yaghi, O. M. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 181.
- (84) Chen, B.; Ockwig, N. W.; Millward, A. R.; Contreras, D. S.; Yaghi, O. M. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, 44, 4745.
- (85) Lin, X.; Telepeni, I.; Blake, A. J.; Dailly, A.; Brown, C. M.; Simmons, J. M.; Zoppi, M.; Walker, G. S.; Thomas, K. M.; Mays, T. J.; Hubberstey, P.; Champness, N. R.; Schröder, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2159.
- (86) Miessler, G. L.; Tarr, D. A. *Inorganic Chemistry*; Pearson Education, 2004.
- (87) Burdett, J. K. *Chemical Bonds: A Dialog*; 1 edition.; Wiley, 1997.
- (88) Lloyd, D. R. *J. Chem. Educ.* **1986**, 63, 502.
- (89) Mason, J. *J. Chem. Educ.* **1988**, 65, 17.
- (90) Meehan, P. R.; Aris, D. R.; Willey, G. R. **1999**, 181, 121.
- (91) Scardi, P.; Leoni, M. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2001**, 57, 604.
- (92) Vázquez, G.; Pérez, P. *Rev. del Inst. Nac. Enfermedades Respir.* **2000**, 13, 6.
- (93) Myers, A. L. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2004**, 241, 9.
- (94) Küsgens, P.; Rose, M.; Senkovska, I.; Fröde, H.; Henschel, A.; Siegle, S.; Kaskel, S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, 120, 325.
- (95) Müller, E. a.; Gubbins, K. E. *Carbon N. Y.* **1998**, 36, 1433.
- (96) Lara-García, H. a.; Gonzalez, M. R.; González-Estefan, J. H.; Sánchez-Camacho, P.; Lima, E.; Ibarra, I. a. *Inorg. Chem. Front.* **2015**, 2, 442.
- (97) Du, X.; Wu, E. *J. Phys. Chem. Solids* **2007**, 68, 1692.
- (98) Makal, T. a.; Yakovenko, A. a.; Zhou, H. C. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 1682.
- (99) Dunitz, J. D. *Pure Appl. Chem.* **1991**, 63, 177.
- (100) Stock, N.; Biswas, S. *Chem. Rev.* **2012**, 933.
- (101) Hoskins, B. F.; Robson, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5962.
- (102) Hoskins, B. F.; Robson, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1546.

- (103) Hermes, S.; Witte, T.; Hikov, T.; Zacher, D.; Bahnmuller, S.; Langstein, G.; Huber, K.; Fischer, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5324.
- (104) Zacher, D.; Liu, J. N.; Huber, K.; Fischer, R. A. *Chem. Commun.* **2009**, 1031.
- (105) Rabenau, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1026.
- (106) Ace Glass Incorporated <https://www.aceglass.com/> (agosto 2015).
- (107) Huang, L.; Wang, H.; Chen, J.; Wang, Z.; Sun, J.; Zhao, D.; Yan, Y. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *58*, 105.
- (108) Tranchemontagne, D.; Hunt, J.; Yaghi, O. M. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8553.
- (109) Cravillon, J.; Münzer, S.; Lohmeier, S. J.; Feldhoff, A.; Huber, K.; Wiebcke, M. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1410.
- (110) Forster, P.; Burbank, A.; Livage, C. *Chem. Commun.* **2004**, *5*, 368.
- (111) Markov, I. V. *Crystal Growth for Beginners: Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth and Epitaxy*; World Scientific, 2003.
- (112) Senda, M. *Analytical Chemistry--4: International Union of Pure and Applied Chemistry*; Elsevier Science, 2013.
- (113) Langford, C. H.; Gray, H. B. *Ligand substitution processes*; Frontiers in chemistry; W.A. Benjamin, 1966.
- (114) Rouquerol, J.; Llewellyn, P.; Rouquerol, F. *Characterization of Porous Solids VII - Proceedings of the 7th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS-VII), Aix-en-Provence, France, 26-28 May 2005*; Studies in Surface Science and Catalysis; Elsevier, 2007; Vol. 160.
- (115) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
- (116) Dietzel, P. D. C.; Besikiotis, V.; Blom, R. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7362.
- (117) Xu, Y.; Quan, C.-S.; Jin, X.; Jin, X.; Zhao, J.; Li, X.; Zheng, W.; Jin, L.; Liu, D.; Fan, S.; Ha, N.-C. *Acta Crystallogr. Sect. F* **2014**, *70*, 1640.
- (118) Feyerherm, R.; Loose, a.; Ishida, T.; Nogami, T.; Kreitlow, J.; Baabe, D.; Litterst, F. J.; Süllow, S.; Klauss, H. H.; Doll, K. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2004**, *69*, 1.
- (119) Hahn, T. *International Tables for Crystallography, Space-Group Symmetry*; International Tables for Crystallography; Wiley, 2005.
- (120) Sheldrick, G. In *Evolving Methods for Macromolecular Crystallography SE - 5*; Read, R.; Sussman, J., Eds.; NATO Science Series; Springer Netherlands, 2007; Vol. 245, pp. 53–65.

- (121) O’Keeffe, M.; Peskov, M. A.; Ramsden, S. J.; Yaghi, O. M. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1782.
- (122) Corey, E. J.; Cheng, X.-M. *The Logic of Chemical Synthesis*; Wiley-Interscience, 1995.
- (123) Davis, H. T. *Statistical mechanics of phases, interfaces, and thin films*; Advances in interfacial engineering series; VCH, 1996.
- (124) Gonzalez, M. R.; González-Estefan, J. H.; Lara-García, H. a.; Sánchez-Camacho, P.; Basaldella, E. I.; Pfeiffer, H.; Ibarra, I. a. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 2400.
- (125) Yopez, R.; Garcia, S.; Schachat, P.; Sanchez-Sanchez, M.; Gonzalez-Estefan, J. H.; Gonzalez-Zamora, E.; Ibarra, I. A.; Aguilar-Pliego, J. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 5112.
- (126) National Institute of Standards and Technology. NIST Chemistry WebBook <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (Agosto 2015).
- (127) Kasai, N. *X-Ray Diffraction by Macromolecules*; Springer Series in Chemical Physics; Springer Berlin Heidelberg, 2010.