

**SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE ADSORBENTES ORGANOMETÁLICOS-MOFs
PARA LA CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CO₂**

GUSTAVO ALBERTO GRANADOS ZARTA



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

**SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE ADSORBENTES ORGANOMETÁLICOS-MOFs
PARA LA CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CO₂**

GUSTAVO ALBERTO GRANADOS ZARTA

**Trabajo de investigación presentado como requisito para optar al título de
MAGÍSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA**

Directora:

Prof. SONIA A. GIRALDO DUARTE

Codirector:

Prof. GUSTAVO E. RAMÍREZ CABALLERO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a Dios por la vida, amor e infinita bondad que me ha acompañado en todos los momentos de mi vida.

A mi familia por su comprensión, confianza y ayuda incondicional que me han brindado para alcanzar las metas propuestas.

A mi tía Adela y mi tío Mauricio por su cariño y valiosa ayuda.

A Xiommy por su amor, apoyo y valiosos consejos.

A mis amigos y compañeros de vida y trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue posible gracias a la financiación de la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la UIS a través del proyecto 1331.

A la Universidad Industrial de Santander por la beca de sostenimiento otorgada en 2013 y primer semestre de 2014.

A la profesora Sonia Giraldo por su comprensión, paciencia y valiosas contribuciones en el desarrollo de este trabajo.

Al profesor Gustavo Ramírez, por transmitirme gran parte de su valiosa experiencia, consejos y pasión por la investigación.

A los hoy ingenieros Jhon Anderson Mendoza y Katherine Vanesa López por sus valiosos aportes en el desarrollo de esta investigación.

A mis amigos y compañeros del CICAT y el Grupo de Investigación en Polímeros por su colaboración y apoyo en la realización de esta investigación.

Agradecemos al Laboratorio de Microscopía de la Universidad Industrial de Santander – Parque Tecnológico de Guatigará y su personal, por el servicio de microscopía suministrado para la adquisición de datos.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	16
1. INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS EN LA FORMACIÓN Y CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE CO₂ DE LA RED METAL-ORGÁNICA Cu-BTC	29
1.1 INTRODUCCIÓN	29
1.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL	30
1.2.1 Diseño experimental	30
1.2.2 Preparación de los adsorbentes	32
1.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES	33
1.3.1 Difracción de Rayos X	33
1.3.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	33
1.3.3 Análisis de área superficial, volumen y distribución tamaño de poro	33
1.3.3.1 Isotermas de adsorción-desorción de N₂	34
1.3.3.2 Isotermas de adsorción-desorción de Ar	35
1.3.4 Estabilidad térmica	35
1.4 EVALUACIÓN DE LOS ADSORBENTES	35
1.4.1 Estabilidad estructural	35
1.4.2 Adsorción de CO₂	36
1.4.3 Adsorción de N₂	36
1.5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37

1.5.1 Caracterización de los adsorbentes	37
1.5.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)	37
1.5.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	39
1.5.1.3 Adsorción-desorción de N₂.....	40
1.5.1.4 Adsorción-desorción de Ar.....	42
1.5.1.5 Estabilidad térmica.....	44
1.5.2 Evaluación de los adsorbentes	46
1.5.2.1 Estabilidad estructural	46
1.5.2.2 Adsorción gravimétrica de CO₂.....	48
1.5.3 Influencia de la mezcla SO₂/N₂ y solución acuosa sobre la estabilidad estructural del adsorbente CuBTC(120:1,72:24).....	52
1.5.4 Influencia del pH y la temperatura de síntesis del adsorbente CuBTC sobre la capacidad de adsorción de CO₂	53
1.5.5 Influencia del pH y el tiempo de síntesis del adsorbente CuBTC sobre la capacidad de adsorción de CO₂.....	55
1.6 CONCLUSIONES.....	57
REFERENCIAS.....	58
2. SÍNTESIS POR COORDINACIÓN MODULADA Y VARIACIÓN DE LA RELACIÓN MOLAR DEL MOF CuBTC Y SU DESEMPEÑO A TRAVÉS DE MÚLTIPLES CICLOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE CO₂.....	63
2.1 INTRODUCCIÓN.....	63
2.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	65
2.2.1 Diseño experimental.....	65
2.2.2 Preparación de los adsorbentes	66
2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES	67

2.4 EVALUACIÓN DE LOS ADSORBENTES	67
2.4.1 Ciclos de adsorción-desorción de CO₂ a 30°C	68
2.5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	68
2.5.1 Caracterización de los adsorbentes	68
2.5.1.1 Difracción de rayos X (DRX)	68
2.5.1.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	70
2.5.1.3 Adsorción-desorción de N₂	71
2.5.1.4 Adsorción-desorción de Ar	74
2.5.1.5 Estabilidad térmica	77
2.5.2 Evaluación de los adsorbentes	78
2.5.2.1 Adsorción de CO₂	78
2.5.2.2 Ciclos de adsorción-desorción de CO₂ a 30°C	80
2.6 CONCLUSIONES	84
2.7 RECOMENDACIONES	86
REFERENCIAS	87
BIBLIOGRAFÍA	92
ANEXOS	102

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Ilustración 1. Representación del concepto de la síntesis de MOFs.....	16
Figura 1. Metodología para la evaluación de la capacidad de adsorción de CO₂ de los adsorbentes sintetizados.....	37
Figura 2. DRX de algunos adsorbentes CuBTC sintetizados de acuerdo al diseño experimental 2³. Efecto del pH en ausencia y presencia de acetato de sodio.	39
Figura 3. Micrografías de la red CuBTC sintetizadas en el laboratorio: a) CuBTC (120:1,72:12) b) CuBTC (120:1,72:24) c) Adición de TEA d) Adición de acetato de sodio e) (85:2:24) f) CuBTC (85:1,72:24).....	40
Figura 4. a) Isotherma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K del CuBTC (120:1,72:12). b) Distribución de tamaño de poro NLDFT.	41
Figura 5. a) Isotherma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K del CuBTC (85:2:24). b) Distribución de tamaño de poro NLDFT.	41
Figura 6. a) Isotherma de adsorción-desorción de Ar a 87 K del CuBTC (120:1,72:12). b) Distribución de tamaño de poro NLDFT.	43
Figura 7. a) Isotherma de adsorción-desorción de Ar a 87 K del CuBTC (85:2:24). b) Distribución de tamaño de poro NLDFT.	43
Figura 8. Volumen de poro acumulado vs diámetro de poro obtenido por NLDFT.	44
Figura 9. Curva de adsorción termogravimétrica del adsorbente CuBTC(120:1,72:24).	45
Figura 10. Análisis termogravimétrico y diferencial calorimétrico del adsorbente CuBTC(120:1,72:24).	46
Figura 11. Difracción de rayos X antes y después de evaluación del adsorbente en una mezcla SO₂/NO₂ y una solución acuosa. a) CuBTC simulado. b) CuBTC	

(120:1,72:24) antes de evaluación. c) CuBTC (120:1,72:24) después de 72 h en SO ₂ /N ₂ . d) CuBTC (120:1,72:24) después de 72 h en solución acuosa.	47
Figura 12. Curva de adsorción gravimétrica de CO ₂ del CuBTC(120:1,72:24).	49
Figura 13. Diagrama de Pareto estandarizado para la adsorción de CO ₂	50
Figura 14. Capacidad de adsorción de CO ₂ y N ₂ del CuBTC(120:1,72:24)	52
Figura 15. Resultados de DRX para los adsorbentes CuBTC sintetizados de acuerdo al diseño experimental 3 ²	69
Figura 16. Micrografías de la red CuBTC. a) (1.9:0.0) b) (1.9:0.13) c) (1.9:0.5) d) (3.0:0.0) e) (3.0:0.5) f). (1.9:0.13:85).....	71
Figura 17. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	73
Figura 18. Isotermas de adsorción-desorción con Ar a 87 K. CuBTC(1.9:0.0) y CuBTC(1.9:0.13:85)	74
Figura 19. Distribución de tamaño y volumen de poro-NLDFT. a) CuBTC (1.9:0.0) b) CuBTC (1.9:0.13:85).	76
Figura 20. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77K y Ar a 87K del adsorbente CuBTC(1.9:0.13:85).	77
Figura 21. a) Capacidad de adsorción para las relaciones molares Cu/BTC de 1,9, 2,5 y 3 identificadas con las barras azul, rojo y verde respectivamente y relaciones molares AcNa/BTC iguales a 0,13, 0,3 y 0,5. b) Valor de pH de la solución de síntesis para cada una de las combinaciones estudiadas.....	79
Figura 22. Diagrama de Pareto estandarizada para la adsorción de CO ₂	80
Figura 23. Comparación de la capacidad de adsorción de CO ₂ de los adsorbente CuBTC (1.9:0.13:85); CuBTC(1.9:0.13) y CuBTC(3.0:0.5).	81
Figura 24. Ciclos de adsorción-desorción de CO ₂ a 30°C del CuBTC(1.9:0.13:85).	83

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Diseño factorial 2^3	31
Tabla 2. Identificación de los adsorbentes	31
Tabla 3. Propiedades texturales de los adsorbentes sintetizados de acuerdo con el diseño experimental 2^3.....	42
Tabla 4. Propiedades texturales de los adsorbentes preparados de acuerdo con el diseño experimental 2^3.....	44
Tabla 5. Capacidad de adsorción de CO_2 de los adsorbentes sintetizados. ...	51
Tabla 6. Identificación de los adsorbentes	66
Tabla 7. Propiedades texturales de los adsorbentes.....	73
Tabla 8. Comparación de la capacidad de adsorción de CO_2 de varios MOFs	82

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Capacidad de adsorción de CO₂ en mg/g de los adsorbentes CuBTC	102
Anexo B. Micrografías y análisis EDS de los adsorbentes CuBTC	103
Anexo C. Reactivos	108
Anexo D. Ciclos de adsorción-desorción de CO₂	109
Anexo E. Pruebas preliminares para establecer niveles de pH	110
Anexo F. Ensayos preliminares para establecer temperatura de activación	111
Anexo G. Termogramas de los adsorbentes CuBTC	112
Anexo H. Difractogramas de los adsorbentes CuBTC	116
Anexo I. Isotherma de adsorción-desorción de Ar del adsorbente CuBTC (120:1,72:24) después de evaluación	117

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE ADSORBENTES ORGANOMETÁLICOS-MOFs PARA LA CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CO₂*

Autor: GUSTAVO ALBERTO GRANADOS ZARTA**

Palabras claves: CuBTC, parámetros de síntesis, captura de CO₂, isothermas de adsorción

En búsqueda de adsorbentes porosos que permitan un mejor desempeño en la captura de CO₂, fueron estudiados los efectos de parámetros de síntesis sobre las propiedades texturales y capacidad de adsorción de la estructura organo-metálica (MOF) CuBTC, la cual fue sintetizada por el método solvotermal. Se estableció una ruta de síntesis mediante diseños experimentales 2³ y 3² teniendo en cuenta la influencia de la temperatura, pH, tiempo, relación molar de los precursores y adición de acetato de sodio como modulador de crecimiento para la obtención de adsorbentes de CO₂. Los materiales obtenidos fueron caracterizados por difracción de Rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis termogravimétrico (TGA) e isothermas de adsorción-desorción de N₂ y Ar. Los adsorbentes fueron evaluados utilizando el método gravimétrico para cuantificar la capacidad de adsorción de CO₂ a 30°C y 1 atm y medir su desempeño a través de 11 ciclos de adsorción-desorción a 30 y 200°C. Los resultados muestran diferentes tendencias en cuanto al área superficial y capacidad de adsorción de CO₂ dependiendo de la combinación de los factores estudiados; bajas temperaturas y la adición de pequeñas cantidades de acetato de sodio favorecen la formación de adsorbentes con áreas de 2050 m²/g y capacidad de adsorber alrededor de 9,5 mmol de CO₂/g.

*Trabajo de Investigación de Maestría en Ingeniería Química.

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directora: Sonia A. Giraldo Duarte, Ph.D. Director: Gustavo E. Ramírez Caballero, Ph.D.

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND EVALUATION OF ORGANOMETALLIC-MOFs ADSORBENTS FOR THE CAPTURING AND STORING OF CO₂ *

Author: GUSTAVO ALBERTO GRANADOS ZARTA **

Keywords: CuBTC, synthesis parameters, CO₂ capture, sorption isotherms

In the search of porous adsorbents that allow better performance in capturing CO₂, the effects of synthesis parameters on textural properties and adsorption capacity of the Cu-BTC metal-organic framework (MOF) were studied, which was synthesized by the solvothermal method. The synthesis route was established by 2³ and 3² experimental designs, taking into account the influence of temperature, pH, time, precursors molar ratio and the addition of sodium acetate as growth modulator to obtain CO₂ adsorbents. Materials obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), and N₂ and Ar adsorption-desorption isotherms. Adsorbents were tested by using gravimetric method to quantify the CO₂ adsorption capacity at 30°C and 1 atm, and subsequently measuring their performance through 11 adsorption-desorption cycles at 30°C and 200°C. Results show different trends regarding to surface area and CO₂ adsorption capacity depending on the combination of the studied factors; low temperatures, and the addition of small amounts of sodium acetate that favor the formation of adsorbents with areas about 2050 m²/g and adsorption capacity about 9.5 mmol CO₂/g.

* M.Sc. Chemical Engineering Research Work.

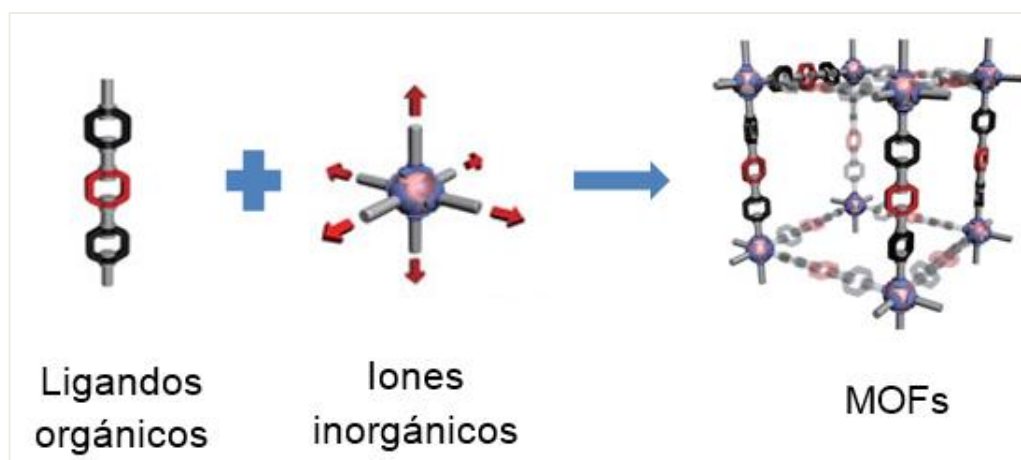
**Physical chemistry Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Advisor: Sonia A. Giraldo Duarte, Ph.D. Advisor: Gustavo E. Ramírez Caballero, Ph.D.

INTRODUCCIÓN

El estudio de las propiedades físicas y químicas de los materiales porosos constituyen un desafío para el diseño y optimización de nuevas estructuras, puesto que éstas varían de acuerdo a la aplicación de interés. En general, estos materiales se utilizan como adsorbentes, tamices moleculares, catalizadores, intercambiadores iónicos, entre otras tecnologías. La relación superficie/masa de los sólidos porosos [1], debido a la red de poros o “huecos” interconectados prioriza las propiedades superficiales como el área, volumen y diámetro de poro, comparados con los materiales densos. En este sentido, las investigaciones se han enfocado en modificar dichas características desde la ruta de síntesis, el empleo de aditivos químicos, la manipulación de variables de proceso, métodos de funcionalización y el desarrollo de nuevas estructuras. Recientemente, desde su aparición, las redes órgano-metálicas (MOF, por sus siglas en inglés), una clase de sólidos porosos han llamado la atención por su flexibilidad estructural y atributos texturales [2-5].

Las MOFs son atractivos materiales microporosos sintetizados mediante distintas técnicas (solvotermales, microondas, mecanoquímicas, entre otras) a partir de iones metálicos (conectores) y ligandos orgánicos (enlazadores)[6, 7] como se muestra en la ilustración 1.

Ilustración 1. Representación del concepto de la síntesis de MOFs



Las moléculas de los solventes utilizados, son generalmente ocluidas en los poros del material y pueden dirigir la síntesis [8] originando estructuras ordenadas y de alta área superficial específica que dependiendo de los precursores y las formas en que éstos se unen permiten obtener materiales versátiles [2, 9-11]. Controlando las condiciones de síntesis, como la concentración, pH, polaridad, solvente, temperatura, tiempo de reacción, relación molar entre los reactantes, se pueden obtener altos rendimientos de producción, bajos costos energéticos y un alto contenido de centros metálicos insaturados o sitios metálicos abiertos que ofrecen oportunidades en diferentes áreas de la industria.

Las condiciones de síntesis de las MOFs cambian dependiendo de la aplicación específica, en consecuencia, dichos parámetros se pueden sintonizar para favorecer y dirigir la formación de una red con atributos específicos. Las MOFs han despertado especial interés para investigaciones relacionadas con catálisis heterogénea, administración de fármacos, almacenamiento y purificación de gases, destacándose el metano (CH_4), hidrógeno (H_2), monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO_2), principalmente [12]. El dióxido de carbono es un gas antropogénico que ha suscitado preocupación por su incidencia en el cambio climático [1, 13]. Por tanto, el desarrollo de nuevos materiales porosos utilizados como adsorbentes sólidos para la captura, almacenamiento y utilización (CSU, por sus siglas en inglés) de CO_2 son una alternativa para reducir la concentración del CO_2 en la atmósfera y el impacto ambiental asociado a su acumulación [14, 15]. El CO_2 puede destinarse también como materia prima en distintos procesos industriales, por lo que su transporte y almacenamiento requieren ser optimizados [14]. A pesar del calentamiento global asociado al uso de combustibles fósiles, éstos seguirán siendo la principal fuente de energía, tanto para la generación de la misma como para el transporte de vehículos. En consecuencia, la investigación hacia la implementación de nuevas metodologías para la captura del CO_2 en efluentes de post-combustión, como los gases de combustión, constituye un desafío que requiere mayor atención [16]. Los sistemas de remoción de CO_2 basados en

soluciones acuosas de mono-, di- y tri-aminas han sido la tecnología utilizada para disminuir la concentración (absorción) de esta molécula en distintos procesos de post-combustión [17], pero su altos requerimientos energéticos y problemas asociados a la corrosión ofrecen la posibilidad de explorar y desarrollar nuevos adsorbentes sólidos. La adsorción es un proceso para la remoción de componentes de una mezcla de gas sobre una superficie sólida. Este mecanismo de fisisorción está basado en fuerzas intermoleculares entre los gases y los materiales sólidos, y dependiendo de la presión, temperatura y propiedades texturales, algunos gases pueden presentar mayores interacciones con el adsorbente [18]. En este sentido, distintos materiales como las zeolitas, carbones activados, óxidos metálicos, entre otros [5, 15, 19-21], son estudiados como adsorbentes para este fin, exhibiendo en algunos casos baja capacidad de adsorción, selectividad y estabilidad estructural. La versatilidad textural y afinidad con moléculas pequeñas como el CO₂, convierten las MOFs en una alternativa de solución real para la disminución de emisiones a la atmósfera, lo cual demanda atención y mayor rigurosidad en las estrategias de síntesis [22]. Debido a que las características fisicoquímicas varían dependiendo de los procedimientos de síntesis, es necesario realizar un estudio detallado sobre estas variables para entender y ajustar propiedades como el área superficial específica, volumen de poro y morfología que influyen sobre la capacidad de adsorción. Estudios recientes sugieren que, conjuntamente con las nuevas combinaciones de iones inorgánicos y ligandos orgánicos, las modificaciones en las condiciones de síntesis pueden mejorar los atributos anteriormente mencionados. Además, la búsqueda de materiales nanoestructurados se constituye en un desafío en la obtención de estos adsorbentes [23].

Diferentes estrategias han sido empleadas para mejorar las propiedades texturales y obtener fases puras de las MOFs deseadas. Se destacan en algunos casos, temperaturas superiores a los 150 °C y tiempos entre 24 y 72 h, irradiación con microondas [22, 24-26], síntesis a temperatura ambiente [27], tratamientos químicos post síntesis [28], entre otras. Aunque se obtienen estructuras definidas y

ordenadas, el control sobre la velocidad del crecimiento de los cristales, el tamaño de éstos y la disminución de impurezas siguen siendo algunos de los inconvenientes.

Para implementar el sistema de adsorción de CO₂ en gases de combustión, es necesario que el adsorbente cumpla con algunas características para su buen desempeño. Alta capacidad de adsorción, bajo requerimiento energético para su regeneración, estabilidad térmica y estructural a las condiciones de operación y cinética de adsorción y difusión rápida, deben ser identificadas en los adsorbentes [1, 29]. La MOF CuBTC, también conocida como HKUST-1, cumple con el perfil descrito y se postula como un adsorbente de CO₂ de uso industrial [5, 29]. Chui *et al.* reportaron por primera vez el Cu-BTC [30]. Desde entonces se han realizado estudios y modificaciones dirigidos a mejorar sus características fisicoquímicas y entender los efectos de algunos parámetros de síntesis. Debido a su estabilidad estructural por exposición a la humedad y menor complejidad para su obtención, la Cu-BTC se ha constituido en una de las MOF más investigadas por su potencial aplicación como adsorbente de moléculas pequeñas (H₂, CO₂, CH₄, N₂) presentes en gases de combustión [31, 32]. Xie *et al* sintetizaron el Cu-BTC mediante el método solvotermal. La estabilidad estructural fue estudiada en presencia de gases ácidos como NO, SO₂ y humedad. Evaluaron mediante DRX el bajo efecto de estos gases y humedad sobre la estructura del adsorbente. Mediante la construcción de isothermas de adsorción de CO₂ determinaron la poca influencia de los principales componentes de los gases de combustión sobre la capacidad de adsorción de CO₂ del Cu-BTC. Obtuvieron una capacidad de adsorción de 127 mg de CO₂/g a 22°C y 0,98 P/P₀ [33].

Najafi y Farooq desarrollaron un estudio experimental y teórico sobre la adsorción y difusión de gases sobre Cu-BTC, el cual fue preparado variando la relación molar de los reactivos (2,1 y 2,3), el tiempo de mezcla de las soluciones orgánicas e inorgánicas antes de la reacción, el tiempo y temperatura de síntesis. Utilizaron agua y etanol como solventes del compuesto orgánico e inorgánico

respectivamente. Determinaron mejores rendimientos para el material poroso sintetizado con una relación de 2,1, mezclado de 15 min de las soluciones antes del calentamiento, una temperatura de 393 K y 12 h de reacción. Además obtuvieron mayor capacidad adsorción de CO₂ seguido por el CH₄ y el N₂, debido principalmente al efecto del momento cuadrupolar del CO₂ [34].

Liang *et al* midieron una serie de isothermas de adsorción de CO₂, N₂ y CH₄ sobre el MOF Cu-BTC y la zeolita 13X. Estas mediciones fueron realizadas a presiones entre 0-15 bar y un intervalo de temperaturas de 25-105°C. Observaron una mayor capacidad de adsorción del Cu-BTC sobre la zeolita y selectividades más altas a presiones >1 bar. Además, determinaron un menor requerimiento energético para la síntesis del MOF y apreciaron una disminución en la capacidad de adsorción después de estar expuesto a vapor de agua atribuida a un posible fenómeno adsorción química [35]. Chowdhury *et al* realizaron un estudio comparativo de la adsorción de tres gases de interés industrial CO, CO₂ y CH₄ sobre dos adsorbentes, el Cu-BTC y el Cr-BDC utilizando los modelos de Virial-Langmuir y Dual Site Langmuir respectivamente a tres temperaturas distintas (22, 45 y 80°C y presiones entre 0-100 bar. Observaron un calor de adsorción más alto para todos los gases sobre el Cr-BDC, lo cual indica la mayor disponibilidad de centros metálicos insaturados y el efecto de la polaridad de las moléculas sobre éstos. El Cu-BTC, a pesar de contar con sitios de adsorción, éstos no son completamente accesibles debido a la presencia de las moléculas de disolvente del procedimiento de síntesis [36].

Loera Serna *et al* analizaron el comportamiento electroquímico de la MOF HKUST-1 utilizando tres rutas distintas para su obtención; síntesis a temperatura ambiente, el método solvotermal y ultrasonido. Mediante técnicas de caracterización demostraron que la misma red Cu-BTC fue obtenida con cada uno de los métodos, pero con distinta coordinación y volumen de moléculas huésped. Determinaron la formación de la fase secundaria Cu₂O en la técnica solvotermal, lo cual disminuyó la pureza del material, siendo éste el de mayor resistencia a los procesos faradaicos

seguido del Cu-BTC obtenido a temperatura ambiente, que además mostró un mayor contenido en cobre y pureza respecto a las otras metodologías usadas [37].

Yazaydin *et al* descubrieron un incremento significativo en la capacidad de adsorción y selectividad hacia el CO₂ con la presencia de moléculas de agua coordinadas a sitios metálicos insaturados. Esto fue predicho por simulación molecular (DTF y GCMC) y luego validado por experimentación a partir de la síntesis de tres muestras de Cu-BTC: una totalmente deshidratada y las otras dos fueron hidratadas hasta un 4% por exposición a diferentes niveles de humedad [38]. Según los resultados, la interacción del momento cuadrupolar del CO₂ y el campo eléctrico creado por las moléculas de agua, son los responsables en el mejoramiento de la adsorción de la MOF.

Recientes trabajos se han enfocado en el control del tamaño y la forma de los cristales partiendo de su síntesis para obtener materiales nanoestructurados. Estas nanoMOF presentan caminos cortos de difusión, mayor accesibilidad a sitios activos, y la posibilidad de funcionalizar su superficie externa. Sarawade *et al* analizaron la influencia de tres surfactantes (CTAB, SDS y P123) sobre la forma y morfología del Cu-BTC, Co-MOF y In-MOF, los cuales fueron sintetizados bajo irradiación microondas. Parámetros de proceso como la temperatura y tiempo de reacción fueron también analizados. Se obtuvieron los cristales correspondientes a cada MOF en ausencia y presencia de surfactante; sin embargo, se apreciaron nanoestructuras altamente porosas e isothermas tipo IV usando algunos de los surfactantes. En general, mayores áreas superficiales ($1344 \text{ m}^2/\text{g}$) fueron estimadas para el Cu-BTC empleando el CTAB, a temperaturas de 180°C y tiempos de 4 h se apreció una leve disminución del área debido probablemente al incremento del tamaños de los cristales de las MOF. Además, el Cu-BTC mostró mayor capacidad de adsorción de CO₂ comparadas con el Co-MOF y In-MOF [39].

El método de modulación por coordinación es una de las estrategias que está siendo desarrollada para el control de la morfología de las MOFs. Esta metodología permite controlar el crecimiento del cristal adicionando un agente o modulador con similar función química a la del ligando. El modulador y el ligando orgánico compiten por los iones metálicos limitando el crecimiento del cristal.

Guo *et al* sintetizaron una serie de marcos metal-orgánicos (MOFs) variando el entorno ácido-base de la reacción y utilizando acetato de sodio como modulador capaz de competir con el enlace orgánico para la coordinación de los iones metálicos. De esta manera, fue posible controlar la deprotonación y velocidad de nucleación. Determinaron que con la combinación de estos parámetros se puede controlar el tamaño y la morfología para pasar de microcristales a nanocristales ajustado un pH de 5,8 con trietanolamina (TEA) y alterando la cantidad de acetato de sodio [40]. Apreciaron un aumento en el área superficial específica de 403 a 574 m²/g atribuido al área superficial externa de las nanopartículas.

En conclusión, los estudios acerca de redes órgano-metálicas (MOF) para la adsorción y captura de CO₂ revelan la importancia en el control y optimización de los parámetros de proceso y de composición involucrados en los procedimientos de síntesis, ya que éstos afectan directamente la morfología y formación cristalina. Además, la caracterización mediante la construcción de isothermas de adsorción-desorción de sólidos microporosos, especialmente las MOFs representan un reto, debido a la heterogeneidad de los poros y la estructura flexible de estos materiales. Los modelos clásicos no ofrecen una descripción rigurosa, por lo que la cuantificación del área superficial específica, volumen y diámetro de poro son poco confiables.

El objetivo general de esta investigación fue estudiar las variables que afectan las propiedades texturales, estabilidad estructural y capacidad de adsorción de la red metal-orgánica Cu-BTC con el propósito de determinar una estrategia de síntesis que conduzca a la obtención de adsorbentes de CO₂ de alto desempeño en gases

de combustión. Este trabajo está organizado en dos capítulos, en el primero se presenta el estudio de la influencia de parámetros de síntesis como la temperatura, tiempo de síntesis y pH sobre la textura, estabilidad y capacidad de adsorción de CO₂ de la red órgano-metálica Cu-BTC usando como estrategia experimental un diseño factorial. En el segundo capítulo, se presenta el estudio del efecto de la relación molar ligando orgánico/metálica y la adición de acetato de sodio como modulador sobre la textura y adsorción de CO₂ del MOF Cu-BTC. En ambos casos, se comparó el desempeño de los adsorbentes obtenidos en la capacidad de adsorción de CO₂ y su relación con el área superficial específica, volumen y diámetro de poro. Además, los adsorbentes fueron caracterizados por fisisorción con Ar y N₂ utilizando el criterio RLRST-BET y el modelo NLDFT para cuantificar el área superficial específica y su microporosidad, respectivamente.

REFERENCIAS

- [1] D.M. D'Alessandro, B. Smit, J.R. Long, Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials, *Angewandte Chemie International Edition*, 49 (2010) 6058-6082.
- [2] Y.W. Ioana Fechete, Jacques C. Védrine, The past, present and future of heterogeneous catalysis, *Catalysis Today*, 189 (2012) 25.
- [3] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, Metal-organic frameworks: a new class of porous materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, 73 (2004) 3-14.
- [4] S.C. Jinping Li, Qiang Zhao, Peipei Long, Jinxiang Dong, Synthesis and hydrogen-storage behavior of metal-organic framework MOF-5, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 1377-1382.
- [5] A. Sayari, Y. Belmabkhout, R. Serna-Guerrero, Flue gas treatment via CO₂ adsorption, *Chemical Engineering Journal*, 171 (2011) 760-774.
- [6] N. Stock, S. Biswas, Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites, *Chemical Reviews*, 112 (2011) 933-969.
- [7] L. Huang, H. Wang, J. Chen, Z. Wang, J. Sun, D. Zhao, Y. Yan, Synthesis, morphology control, and properties of porous metal-organic coordination polymers, *Microporous and Mesoporous Materials*, 58 (2003) 105-114.
- [8] T. Devic, C. Serre, Chapter 4 - Porous Metal Organic Frameworks: From Synthesis to Applications, in: V. Valentin, M. Svetlana, S.M. Michael TsapatsisA2 - Valentin Valtchev, T. Michael (Eds.) *Ordered Porous Solids*, Elsevier, Amsterdam, 2009, pp. 77-99.
- [9] R.A. Sarmiento-Perez, L.M. Rodriguez-Albelo, A. Gomez, M. Autie-Perez, D.W. Lewis, A.R. Ruiz-Salvador, Surprising role of the BDC organic ligand in the adsorption of CO₂ by MOF-5, *Microporous and Mesoporous Materials*, 163 (2012) 186-191.

- [10] N.A. Khan, Z. Hasan, S.H. Jung, Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review, *Journal of Hazardous Materials*, 244–245 (2013) 444-456.
- [11] M. Feyand, A. Hübner, A. Rothkirch, D.S. Wragg, N. Stock, Copper Phosphonatoethanesulfonates: Temperature Dependent in Situ Energy Dispersive X-ray Diffraction Study and Influence of the pH on the Crystal Structures, *Inorganic Chemistry*, 51 (2012) 12540-12547.
- [12] J. Yang, Q. Yu, Q. Zhao, J. Liang, J. Dong, J. Li, Adsorption CO₂, CH₄ and N₂ on two different spacing flexible layer MOFs, *Microporous and Mesoporous Materials*, 161 (2012) 154-159.
- [13] W.E. Council, *World Energy Resources*, in, 2013.
- [14] L. Li, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, A review of research progress on CO₂ capture, storage, and utilization in Chinese Academy of Sciences, *Fuel*.
- [15] J.L. Qiang Wang, Ziyi Zhong* and Armando Borgna, CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends, *Energy Environ Sci*, 4 (2011) 13.
- [16] J.R. Li, Y. Ma, M.C. McCarthy, J. Sculley, J. Yu, H.K. Jeong, P.B. Balbuena, H.C. Zhou, Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks, *Coordination Chemistry Reviews*, 255 (2011) 1791-1823.
- [17] M.K. Mondal, H.K. Balsora, P. Varshney, Progress and trends in CO₂ capture/separation technologies: A review, *Energy*, 46 (2012) 431-441.
- [18] J.B. Condon, *Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory*, Elsevier, 2006.
- [19] F.N. Ridha, Y. Yang, P.A. Webley, Adsorption characteristics of a fully exchanged potassium chabazite zeolite prepared from decomposition of zeolite Y, *Microporous and Mesoporous Materials*, 117 (2009) 497-507.
- [20] M.S.S. Ranjani V. Siriwardane , Edward P. Fisher , and James A. Poston, Adsorption of CO₂ on Molecular Sieves and Activated Carbon, *Energy Fuels*, 15 (2001) 6.

- [21] M.G.B. Ki Bong Lee , Hugo S. Caram and Shivaji Sircar Reversible Chemisorbents for Carbon Dioxide and Their Potential Applications, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (2008) 14.
- [22] J.R. Karra, B.E. Grabicka, Y.-G. Huang, K.S. Walton, Adsorption study of CO₂, CH₄, N₂, and H₂O on an interwoven copper carboxylate metal–organic framework (MOF-14), *Journal of Colloid and Interface Science*, 392 (2013) 331-336.
- [23] V. Valtchev, L. Tosheva, Porous Nanosized Particles: Preparation, Properties, and Applications, *Chemical Reviews*, 113 (2013) 6734-6760.
- [24] C.M. Lu, J. Liu, K. Xiao, A.T. Harris, Microwave enhanced synthesis of MOF-5 and its CO₂ capture ability at moderate temperatures across multiple capture and release cycles, *Chemical Engineering Journal*, 156 (2010) 465-470.
- [25] J.S. Choi, W.J. Son, J. Kim, W.S. Ahn, Metal–organic framework MOF-5 prepared by microwave heating: Factors to be considered, *Microporous and Mesoporous Materials*, 116 (2008) 727-731.
- [26] H.Y. Cho, D.A. Yang, J. Kim, S.Y. Jeong, W.S. Ahn, CO₂ adsorption and catalytic application of Co-MOF-74 synthesized by microwave heating, *Catalysis Today*, 185 (2012) 35-40.
- [27] D.J. Tranchemontagne, J.R. Hunt, O.M. Yaghi, Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0, *Tetrahedron*, 64 (2008) 8553-8557.
- [28] X. Yan, S. Komarneni, Z. Zhang, Z. Yan, Extremely enhanced CO₂ uptake by HKUST-1 metal–organic framework via a simple chemical treatment, *Microporous and Mesoporous Materials*, 183 (2014) 69-73.
- [29] F. Raganati, V. Gargiulo, P. Ammendola, M. Alfe, R. Chirone, CO₂ capture performance of HKUST-1 in a sound assisted fluidized bed, *Chemical Engineering Journal*, 239 (2014) 75-86.
- [30] S.S.Y. Chui, S.M.-F. Lo, J.P.H. Charmant, A.G. Orpen, I.D. Williams, A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n, *Science*, 283 (1999) 1148-1150.

- [31] S.K. Henninger, F.P. Schmidt, H.M. Henning, Water adsorption characteristics of novel materials for heat transformation applications, *Applied Thermal Engineering*, 30 (2010) 1692-1702.
- [32] S. Calero, J.J. Gutiérrez-Sevillano, E. García-Pérez, Effect of the molecular interactions on the separation of nonpolar mixtures using Cu-BTC metal–organic framework, *Microporous and Mesoporous Materials*, 165 (2013) 79-83.
- [33] J. Xie, N. Yan, Z. Qu, S. Yang, Synthesis, characterization and experimental investigation of Cu-BTC as CO₂ adsorbent from flue gas, *Journal of Environmental Sciences*, 24 (2012) 640-644.
- [34] S. Najafi Nobar, S. Farooq, Experimental and modeling study of adsorption and diffusion of gases in Cu-BTC, *Chemical Engineering Science*, 84 (2012) 801-813.
- [35] Z. Liang, M. Marshall, A.L. Chaffee, Comparison of Cu-BTC and zeolite 13X for adsorbent based CO₂ separation, *Energy Procedia*, 1 (2009) 1265-1271.
- [36] P. Chowdhury, S. Mekala, F. Dreisbach, S. Gumma, Adsorption of CO, CO₂ and CH₄ on Cu-BTC and MIL-101 metal organic frameworks: Effect of open metal sites and adsorbate polarity, *Microporous and Mesoporous Materials*, 152 (2012) 246-252.
- [37] S. Loera-Serna, M.A. Oliver-Tolentino, M. de Lourdes López-Núñez, A. Santana-Cruz, A. Guzmán-Vargas, R. Cabrera-Sierra, H.I. Beltrán, J. Flores, Electrochemical behavior of [Cu₃(BTC)₂] metal–organic framework: The effect of the method of synthesis, *Journal of Alloys and Compounds*, 540 (2012) 113-120.
- [38] A.O. Yazaydin, A.I. Benin, S.A. Faheem, P. Jakubczak, J.J. Low, R.R. Willis, R.Q. Snurr, Enhanced CO₂ Adsorption in Metal-Organic Frameworks via Occupation of Open-Metal Sites by Coordinated Water Molecules, *Chemistry of Materials*, 21 (2009) 1425-1430.
- [39] P. Sarawade, H. Tan, V. Polshettiwar, Shape- and Morphology-Controlled Sustainable Synthesis of Cu, Co, and In Metal Organic Frameworks with High CO₂ Capture Capacity, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1 (2012) 66-74.

[40] H. Guo, Y. Zhu, S. Wang, S. Su, L. Zhou, H. Zhang, Combining Coordination Modulation with Acid–Base Adjustment for the Control over Size of Metal–Organic Frameworks, *Chemistry of Materials*, 24 (2011) 444-450.

1. INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS EN LA FORMACIÓN Y CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE CO₂ DE LA RED METAL-ORGÁNICA Cu-BTC

1.1 INTRODUCCIÓN

Las redes metal-orgánicas (MOFs) formadas a partir de iones metálicos que actúan como centros de coordinación unidos por compuestos orgánicos, han desarrollado un creciente interés por su versatilidad física y química [1-3]. Estructuras con diversas geometrías y características han sido obtenidas [4-6]. El CO₂ es un gas de efecto invernadero antropogénico cuya acumulación en la atmósfera está asociada al cambio climático mundial. La captura y almacenamiento de CO₂ en gases de combustión se ha constituido en una necesidad inmediata para disminuir su concentración en la atmósfera [2, 7]. El uso de las MOFs como adsorbentes para CO₂ es una aplicación potencial que requiere mayor atención [1]. La MOF Cu-BTC usada en este trabajo ha sido investigada desde que se reportó por primera vez para la captura de gases de combustión (N₂, CO, CO₂, CH₄) [8]. Esta estructura presenta diversas ventajas: altas áreas superficiales, porosidad permanente, estabilidad térmica y sus precursores están disponibles y no son costosos [9]. La capacidad de adsorción de CO₂ del Cu-BTC depende de sus propiedades físico-químicas, por ejemplo área superficial específica, volumen de poro y morfología. Estas características pueden ser ajustadas variando las condiciones de síntesis [10-12]. La síntesis solvotermal es una de las técnicas ampliamente utilizadas en la obtención del Cu-BTC [3]. Este sistema de reacción se caracteriza por su baja complejidad, pero pequeñas variaciones en los parámetros de proceso y composición pueden generar cambios en las estructuras y propiedades de los materiales [13]. Estudios sobre el efecto de la temperatura, tiempo, precursores, solventes, métodos de obtención y recientemente pH, han sido desarrollados para mejorar los procedimientos de síntesis [14-17]. En general, se ha encontrado que altas temperaturas y tiempos de síntesis favorecen el rendimiento de la reacción,

pero afectan la pureza del material generando fases secundarias (Cu_2O) [18]. El aumento del pH facilita la deprotonación del ligando orgánico incrementando la cinética de la reacción, pero puede conducir a la obtención de compuestos amorfos disminuyendo drásticamente el área superficial específica [19]. La mayoría de estudios analizan el efecto individual de las variables mencionadas en las propiedades texturales sin evaluar su incidencia en la capacidad de adsorción de CO_2 . Considerando que la formación de la red tridimensional del Cu-BTC a partir de los iones de cobre y el ácido trimésico puede estar influenciada por el efecto combinado de las condiciones de síntesis, se propuso una estrategia para la preparación de adsorbentes de alto desempeño que tenga en cuenta el efecto simultáneo de dichas variables. En este sentido, un diseño factorial 2^k fue planteado para establecer el efecto del pH, temperatura y tiempo de síntesis sobre las propiedades texturales y la capacidad de adsorción de CO_2 de la red Cu-BTC.

1.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se describe el protocolo de preparación del adsorbente tipo MOFs Cu-BTC y se presentan las técnicas de caracterización utilizadas. También se hace la descripción de los procedimientos y condiciones empleadas en la evaluación de los adsorbentes.

1.2.1 Diseño experimental

Para estudiar la interacción entre los parámetros de síntesis seleccionados, se planteó un diseño experimental 2^k de tres factores: Temperatura (A), pH (B) y tiempo de reacción (C). Cada uno con dos niveles: alto y bajo como se muestra en la tabla 1. Éstos fueron seleccionados de acuerdo a información en la literatura sobre rendimientos y condiciones que favorecen la formación de fases cristalinas puras [15, 17, 18]. Los niveles finalmente se establecieron por pruebas preliminares. La selección del nivel superior de pH, se determinó con base en resultados de DRX en donde se evidenció la desaparición de los picos característicos $2\theta=6,7, 19,3, 26^\circ$,

entre otros y, la disminución en la intensidad de las señales. Además, el área superficial estimada (Ver anexo E), fue baja (54 m²/g) comparada con las obtenidas a 1,72<pH<=2 (mayores a 200m²/g). El pH natural de la solución de síntesis es de 1,72.

De acuerdo a lo anterior se desarrollaron 8 combinaciones con sus respectivas réplicas como se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1. Diseño factorial 2³

Factores Experimentos	A (°C)	B	C (h)
1	85	1,72	12
2	120	1,72	12
3	85	2	12
4	85	1,72	24
5	120	2	12
6	120	1,72	24
7	85	2	24
8	120	2	24

En la Tabla 2 se presenta la identificación de los adsorbentes preparados. Se nombra mediante el símbolo de elemento metálico, las siglas del ligando orgánico (BTC, por sus sigla en inglés) y los parámetros de síntesis estudiados: CuBTC (temperatura:pH:tiempo). Para todos los casos, la variable respuesta fue la capacidad de adsorción de CO₂.

Tabla 2. Identificación de los adsorbentes

Temperatura (°C)	pH	Tiempo (h)	Adsorbentes Cu-BTC
85	1,72	12	CuBTC (85:1,72:12)
120	1,72	12	CuBTC (120:1,72:12)
85	2	12	CuBTC (85:2:12)
85	1,72	24	CuBTC (85:1,72:24)
120	2	12	CuBTC (120:2:12)
120	1,72	24	CuBTC (120:1,72:24)
85	2	24	CuBTC (85:2:24)
120	2	24	CuBTC (120:2:24)

1.2.2 Preparación de los adsorbentes

Se empleó como enlazador orgánico ácido 1,3,5-benceno tricarbóxico o ácido trimésico (BTC, Aldrich Chemistry 95%), nitrato de cobre hemipentahidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, Baker Analyzed Reagent 99%) como conector inorgánico, trietanolamina (TEA, $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$, Merck 99%) y acetato de sodio (AcNa, CH_3COONa , Carlo Erba 99%) como modulador de pH y crecimiento de cristal respectivamente (Ver Anexo C). La síntesis solvotermal fue utilizada en todos los casos. El BTC fue disuelto bajo agitación en 28 ml de etanol. El nitrato de cobre (Cu) y el acetato de Sodio (AcNa) fueron diluidos en 14 ml de agua desionizada. La solución de ácido trimésico fue agregada gota a gota sobre la solución de Cu y AcNa bajo agitación. La mezcla se agitó durante 20 min a 200 rpm y se tomaron medidas de pH inicial y cada 10 min. La TEA fue adicionada gota a gota hasta ajustar el pH según el diseño de experimentos.

La solución final fue transferida a un autoclave de 100 ml hecho de teflón recubierto en acero inoxidable. La síntesis del adsorbente fue completada en un horno de convección forzada a las temperaturas y tiempos especificados en el diseño de experimentos. La rampa de calentamiento utilizada fue de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ en todos los casos. El mismo protocolo fue usado para obtener los adsorbentes sin AcNa.

Finalizada la etapa de síntesis, el reactor se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. La solución resultante se filtró al vacío para recuperar el precipitado en un papel filtro franja azul. El material se lavó tres veces con etanol para remover moléculas atrapadas en la red y filtrado nuevamente. Los sólidos obtenidos fueron secados parcialmente en un horno de convección forzada a 80°C durante 50 min. El secado total se llevó a 120°C durante 12 h empleando un flujo de aire seco de 100 ml/min. La rampa de calentamiento fue de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

1.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES

1.3.1 Difracción de Rayos X

Para determinar las fases presentes en los adsorbentes, se efectuó difracción de rayos X de muestras en polvo en el difractómetro BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci usando un filtro de Ni, radiación CuK α

1.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología y granulometría de los adsorbentes que exhibieron mayor y menor capacidad de adsorción de CO $_2$ del material se estudiaron en el equipo QUANTA FEG 650 con un detector LFD (large field detector) a 5KeV, 8KeV y 15KeV de voltaje en modo de operación de bajo vacío. El uso de diferentes voltajes de aceleración durante el análisis SEM se utilizó para obtener mejor resolución de imagen, puesto que el haz de electrones incidente dañó los cristales de mayor tamaño cuando voltajes de 15KeV y 8KeV fueron usados obstaculizando la obtención de la micrografía.

1.3.3 Análisis de área superficial, volumen y distribución tamaño de poro

El área superficial es un parámetro indispensable para la aplicación y optimización de adsorbentes porosos en la captura y almacenamiento de gases. La heterogeneidad porosa y versatilidad estructural de las MOFs demanda nuevas técnicas y métodos para su evaluación [20]. No obstante, el modelo BET es el más utilizado. Generalmente, la aplicación del modelo BET consiste en determinar la capacidad de la monocapa a partir de la isoterma de adsorción usando la ecuación BET [21]. Posteriormente, se calcula el valor del área superficial, conociendo el área seccional molecular del adsorbtivo. La ecuación BET es lineal para rangos de P/P_0 de 0,05-0,3 y es aplicable para materiales no porosos y materiales macro/mesoporosos con isotermas tipo II y IV bien definidas. En presencia de microporos y mesoporos estrechos, dicha ecuación no es aplicable, porque es difícil determinar rangos lineales. Lo anterior debido a que es complicado separar el proceso de adsorción de mono y multicapa durante el llenado de los poros [22, 23].

Para solucionar este inconveniente, Rouquerol *et al.* han propuesto una modificación al método BET que evita la subjetividad en la determinación del rango lineal y mejora la reproducibilidad del método [21].

El análisis del volumen de poro a partir de las isothermas de adsorción-desorción para sólidos microporosos se ha desarrollado por distintos métodos. Éstos pueden dividirse en clásicos o procedimientos macroscópicos y aquéllos basados en mecánica estadística o métodos microscópicos. Estos últimos a diferencia de los clásicos, se fundamentan en la suposición de un perfil de densidad de la fase adsorbida en función del tamaño de los poros [24]. La simulación molecular y la teoría del funcional de densidad (DFT, por sus siglas en inglés) son las estrategias empleadas para la descripción de los perfiles. Entre tanto, métodos clásicos termodinámicos como Dubinin-Raduskevich, Dubinin-Astakhov, Horvath-Kawazoe (HW), Saito-Foley (SF) y métodos basados en la ecuación de Kelvin como Barrett-Joyner-Halenda (BJH) son utilizados para calcular la distribución de tamaño poro. En general, estos métodos asumen las propiedades del líquido adsorbido en forma de “bulk” durante el llenado de los poros [25]. Para el caso de mesoporosidad estrecha y microporosidad, es necesario una configuración y descripción del fluido adsorbido a nivel molecular utilizando simulación molecular y DFT [26].

1.3.3.1 Isothermas de adsorción-desorción de N₂

La determinación de las propiedades texturales de los adsorbentes sintetizados como área superficial específica, volumen de poro y diámetro de poro se realizó mediante el análisis de isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K. Éstas fueron construidas utilizando el analizador 3 FLEX de Micromeritics. Antes de cada prueba, 150 mg de cada uno de los adsorbentes fueron desgasificados bajo vacío durante 18 h a 100 °C.

El área superficial específica se determinó con base en la modificación RLRS-BET del modelo BET. El volumen y diámetro de poro se calcularon utilizando la teoría del funcional de densidad no-local (NLDF, por sus siglas en inglés).

1.3.3.2 Isotermas de adsorción-desorción de Ar

Las propiedades texturales fueron también determinadas mediante la construcción de isotermas de adsorción-desorción de Ar a 87 K. La preparación de los adsorbentes y los criterios y modelos utilizados para cuantificar el área superficial específica y la microporosidad se describieron anteriormente.

1.3.4 Estabilidad térmica

La estabilidad térmica de las muestras fue determinada utilizando el analizador termogravimétrico-**TGA** TA2050 donde 10 mg de material fueron calentados desde 30°C a 5 °C/min hasta 400 °C bajo flujo de N₂ de 50 ml/min. Además, se utilizó la calorimetría diferencial de barrido-**DSC** como técnica complementaria para determinar procesos endotérmicos y exotérmicos. Para ello, 10 mg de muestra fueron puesta en una cápsula sellada a presión junto a una cápsula de referencia. La temperatura fue equilibrada a 30°C e incrementada a 5°C/min hasta 400 °C bajo un flujo de 50 ml/min de N₂.

1.4 EVALUACIÓN DE LOS ADSORBENTES

1.4.1 Estabilidad estructural

El estudio de la estabilidad estructural en SO₂ fue realizado mediante el análisis de difracción de rayos X antes y después de someter 100 mg del adsorbente con mayor capacidad de adsorción de CO₂ durante 72 h a un flujo constante de 100 ml/min de una mezcla gaseosa (20 ppm SO₂/Balance N₂) a temperatura ambiente. De igual forma, 100 mg de muestra fue adicionada a 40 ml de agua desionizada bajo agitación de 200 RPM durante 72 h a temperatura ambiente. Un análisis DRX fue realizado para evaluar la estabilidad estructural del adsorbente en solución acuosa.

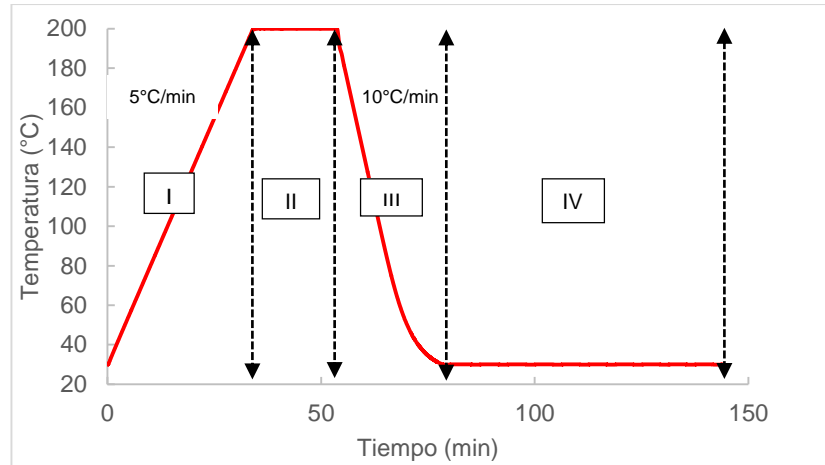
1.4.2 Adsorción de CO₂

La capacidad de adsorción del material fue evaluada siguiendo el procedimiento descrito por Chun *et al* [27] con algunas modificaciones como se muestra en la Figura 1. El analizador termogravimétrico TA2050 a 30°C, presión atmosférica y flujo de 50 ml/min fue utilizado para dicho propósito. Este método consiste en cuantificar la ganancia de peso de la muestra con una microbalanza aislada del ambiente para evitar la interacción con agentes externos. La etapa I consistió en activar el material, calentando 10 mg de muestra a 5°C/min hasta los 200°C. La temperatura de activación fue seleccionada con base en ensayos de estabilidad térmica desarrollados en la investigación (Ver anexo F) y tratamientos reportados en la literatura [16, 28-30]. El adsorbente se mantiene durante 20 minutos a estas condiciones (etapa II). En la etapa III, el material es enfriado a 10°C/min hasta la temperatura de trabajo (30°C). Las etapas I, II y III se llevaron a cabo bajo flujo de 50 ml/min de nitrógeno. Alcanzada la temperatura de trabajo, se cambia el gas a CO₂ y el proceso de adsorción inicia (etapa IV). La ganancia de peso es el resultado de someter la muestra a una atmósfera de CO₂ hasta alcanzar la saturación. El tiempo de adsorción de CO₂ sobre la MOF fue estimado por pruebas preliminares alrededor de 90 minutos, periodo en el cual se garantiza la saturación del adsorbente. Los resultados obtenidos fueron expresados en mmol de CO₂/g. Además, un análisis de la varianza (ANOVA, por sus siglas en inglés) fue realizado utilizando el software *Stat Graphis* para analizar el efecto individual y combinado mediante el diagrama de Pareto de las variables estudiadas.

1.4.3 Adsorción de N₂

La capacidad de adsorción de N₂ fue medida con el objetivo de compararla con la de adsorción CO₂, puesto que el nitrógeno es una de las moléculas presentes en mayor proporción en los gases de combustión. El analizador termogravimétrico TA2050 a 30°C, presión atmosférica, flujo de 50 ml/min de N₂ y 10 mg de adsorbente fue utilizado para dicho propósito. Se siguieron las etapas I, II y III descritas en la Figura 1. En la etapa IV, el gas de trabajo fue N₂.

Figura 1. Metodología para la evaluación de la capacidad de adsorción de CO₂ de los adsorbentes sintetizados.



1.5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

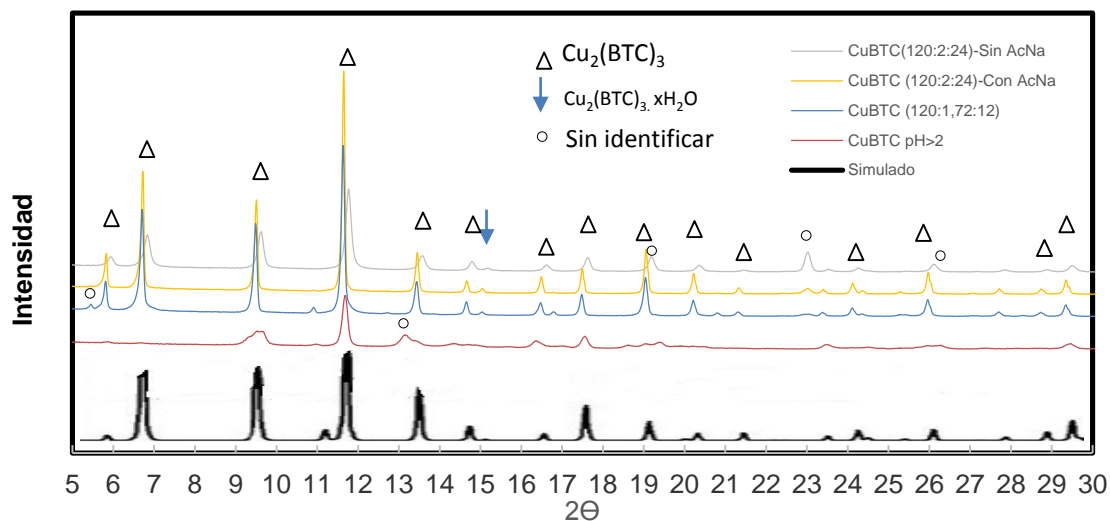
1.5.1 Caracterización de los adsorbentes

1.5.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Los difractogramas de algunos de los adsorbentes sintetizados en el laboratorio siguiendo el diseño experimental 2³ se muestran en la Figura 2. En éstos se pueden observar las reflexiones características de la red CuBTC a $2\theta=6,7^\circ$, $9,5^\circ$, $11,6^\circ$, $13,5^\circ$, $19,3^\circ$ y 26° comparados con una estructura cristalina simulada [18, 31]. La presencia de las reflexiones $2\theta=35,5^\circ$ y $42,1^\circ$ corresponde a las fases Cu₂O (Ver anexo H). Se pueden apreciar algunas diferencias en la intensidad de las reflexiones características, atribuidas al grado de hidratación de las muestras que depende del proceso de secado y de la preparación de la misma para el desarrollo de este análisis [31]. Además, en la Figura 2 se observa marcadas diferencias cuando se utiliza TEA como agente modulador de pH sin presencia de acetato de sodio, reflejado en la desaparición de las reflexiones a $2\theta=6,7^\circ$, $19,3^\circ$ y 26° y, la

disminución significativa de intensidad en $2\theta=9,5^\circ$, $11,6^\circ$ y $13,5^\circ$. Este comportamiento podría explicarse, debido a que el aumento de pH incrementa la velocidad de nucleación, pero favorece el crecimiento desordenado de los cristales y en consecuencia aumenta la tendencia a formar estructuras amorfas o de menor cristalinidad [19]. El adsorbente CuBTC (120:2:24) sintetizado sin adición de modulador de crecimiento de cristal, presentó señales menos intensas comparadas con el obtenido bajo las mismas condiciones, pero utilizando acetato de sodio. Además, en el difractograma aparecen algunas reflexiones que no fue posible identificar. La formación de fases diferentes a la $\text{Cu}_2(\text{BTC})_3$ depende del entorno ácido-base, de la temperatura y condiciones iniciales de síntesis. Las temperaturas de síntesis utilizadas fueron de 85 y 120°C . De acuerdo al diagrama de Pourbaix a 100°C (temperatura de síntesis cercana), las fases Cu_2O y CuO puede formarse a pH de 6 aproximadamente [32]. Entre tanto, el hidróxido de cobre (I) y (II) requieren un entorno básico (pH=10) para su formación[32]. Con base en lo anterior y en las condiciones experimentales trabajadas, la probabilidad de encontrar hidróxido de cobre en el material es baja. La formación de óxidos de cobre puede atribuirse a la ausencia de una atmósfera inerte al momento de sellar el reactor. El oxígeno contenido dentro del reactor facilita la oxidación del cobre presente en la solución.

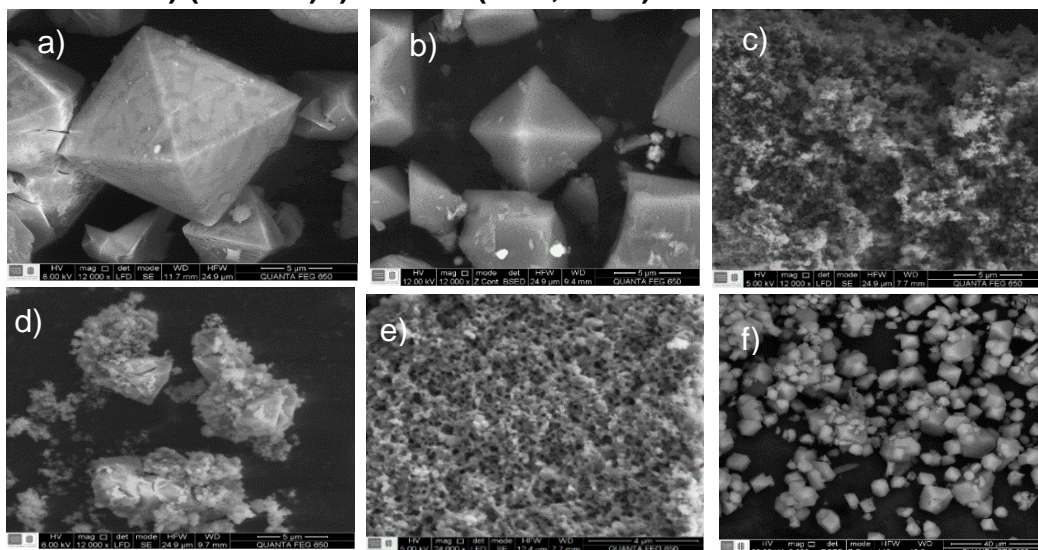
Figura 2. DRX de algunos adsorbentes CuBTC sintetizados de acuerdo al diseño experimental 2³. Efecto del pH en ausencia y presencia de acetato de sodio.



1.5.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología de los adsorbentes sintetizados siguiendo el diseño experimental 2³ se presenta en la Figura 3. En general para pH= 1,72 se obtuvieron cristales de forma octaédrica bien definidos independientemente del tiempo y la temperatura de síntesis utilizados (Figura 3a, 3b y 3f). La adición de TEA en ausencia de acetato de sodio conduce a la obtención de cristales con bajo grado de cristalinidad comparados con los demás adsorbentes sintetizados como se observa en la Figura 3c y Figura 2. El acetato de sodio como modulador de crecimiento afecta la forma de los cristales y genera una disminución de los mismos (Ver Figura 3.d), pero también se aprecia la formación de cristales que no corresponden a los inicialmente obtenidos (Ver Figura 3.e). El análisis EDS muestra la composición de los adsorbentes en distintos puntos (Ver anexo B).

Figura 3. Micrografías de la red CuBTC sintetizadas en el laboratorio: a) CuBTC (120:1,72:12) b) CuBTC (120:1,72:24) c) Adición de TEA d) Adición de acetato de sodio e) (85:2:24) f) CuBTC (85:1,72:24)



1.5.1.3 Adsorción-desorción de N₂

En las Figuras 4 y 5 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los adsorbentes. Las isotermas obtenidas son tipo I que corresponden a materiales microporosos [33]; sin embargo, los materiales, CuBTC (85:1,72:12); CuBTC(120:1,72:12); CuBTC(120:1,72:24) presentaron ciclos de histéresis. Esto se puede atribuir a que algunos de los poros del material tienen acceso restringido por lo que el fenómeno de adsorción difiere del fenómeno de desorción. Este comportamiento también fue observado por Sarawade *et al.* [14] en la obtención de Co-MOF, Cu-MOF y In-MOF utilizando surfactantes para controlar la forma y morfología de los poros y cristales. La versatilidad estructural de las MOFs puede generar cambios durante la construcción de las isotermas de adsorción. Dichas modificaciones, podrían atribuirse a un hinchamiento o expansión de la red o problemas difusionales generados por la heterogeneidad microporosa [34]. Los dos últimos adsorbentes referenciados, presentaron áreas superficiales específicas altas comparadas con los demás experimentos. En la Tabla 3 se relacionan los valores de área superficial específica estimados mediante la modificación RLRBET; volumen y diámetro de poro calculados por NLDFT. En general, para pH=1,72

el incremento en el tiempo y la temperatura de síntesis, favorecen la formación de redes con áreas superficiales más altas. Por el contrario, para pH=2 sólo el nivel alto de temperatura (120°C) y el nivel bajo de tiempo (12 h) permitieron obtener adsorbentes con área y volumen de poro altos, pero menores que los conseguidos para pH=1,72. El aumento del pH facilita la deprotonación del ligando orgánico [35, 36], pero las propiedades texturales se pueden desfavorecer cuando simultáneamente el tiempo y la temperatura son modificados. No obstante, el cambio en esta única variable no garantiza la formación de redes altamente porosas.

Figura 4. a) Isotherma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K del CuBTC (120:1,72:12). b) Distribución de tamaño de poro NLDFT.

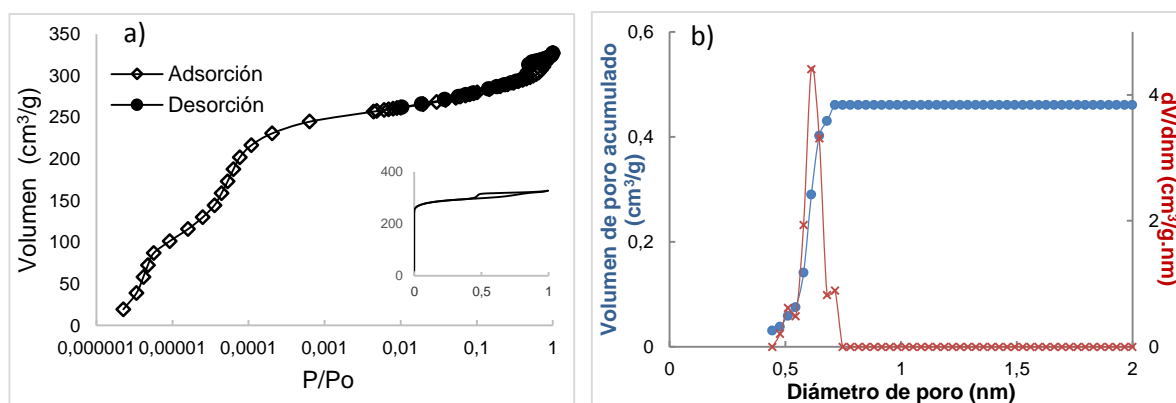


Figura 5. a) Isotherma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K del CuBTC (85:2:24). b) Distribución de tamaño de poro NLDFT.

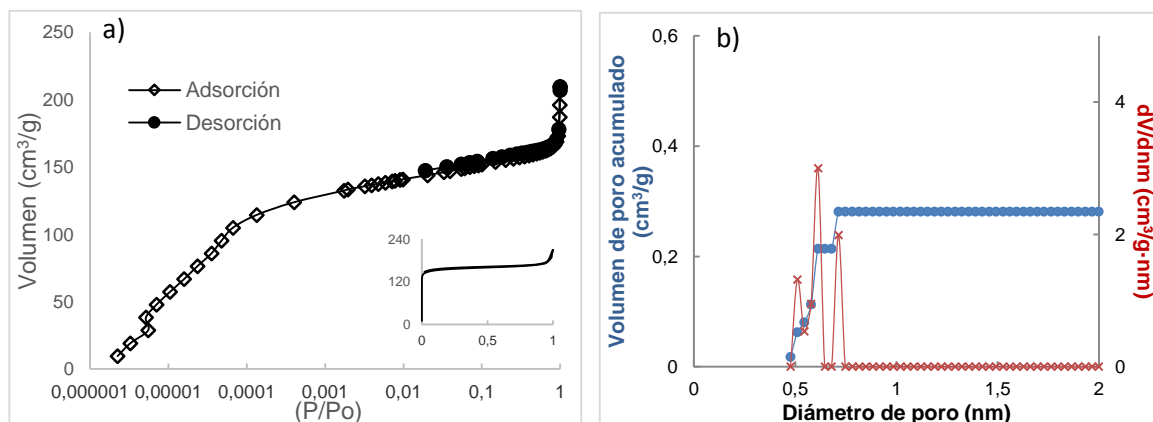


Tabla 3. Propiedades texturales de los adsorbentes sintetizados de acuerdo con el diseño experimental 2³.

Adsorbente	A_{RLRS-BET} (m²/g)	DP_{NLDFT} (Å)	VP_{NLDFT} (cm³/g)
CuBTC(85:1,72:12)	201	6,2	0,09
CuBTC(120:1,72:12)	1134	6,30	0,56
CuBTC(85:2:12)	688	6,30	0,33
CuBTC(85:1,72:24)	1030,5	6,30	0,45
CuBTC(120:2:12)	982	6,29	0,47
CuBTC(120:1,72:24)	1587	6,30	0,78
CuBTC(85:2:24)	615	6,29	0,31
CuBTC(120:2:24)	836	6,30	0,38

A_{RLRS-BET}= Área superficial específica Rouquerol-Llewellyn-Rouquerol-Snurr Brunauer-Emmett-Teller; VP=volumen de poro; DP= diámetro de poro

1.5.1.4 Adsorción-desorción de Ar

Isotermas de adsorción-desorción utilizando argón fueron construidas para comparar el efecto del adsorbato. Además, debido a que el argón tiene un momento cuadrupolar igual a cero, se garantiza la ausencia de interacciones específicas con grupos funcionales del adsorbente [20]. En las Figuras 6 y 7 se presentan a modo de comparación las isotermas de adsorción-desorción con argón de los adsorbentes, obtenidas también con nitrógeno a 77 K. En general, se presentaron las mismas tendencias a las reportadas en la Tabla 4 utilizando nitrógeno como adsorbato. La principal diferencia radica en el llenado de los microporos a la misma presión relativa reflejado en mayor volumen de gas adsorbido de N₂ y el incremento en el valor de la presión relativa para iniciar el proceso de adsorción de Ar comparada con la del N₂. Este comportamiento está relacionado con la ausencia de interacciones específicas con la superficie y a la acelerada difusión del Ar, atribuida a la temperatura de análisis (87 K) y rápidos tiempos de equilibrio [24]. Las propiedades texturales fueron estimadas empleando los métodos y modificaciones mencionados en el capítulo anterior como se reporta en la Tabla 5. Los lazos de histéresis mostrados en la Figura 4 fueron obtenidos también en los mismos adsorbentes empleando Ar como adsorbato, lo cual podría sugerir que dicho

fenómeno esté relacionado con la topología microporosa sintonizada por las variables de síntesis [24, 37]. La diferencia entre la curva de adsorción-desorción, podría atribuirse también a la presencia de mesoporos. En la Figura 8, se muestra comparativamente un ligero cambio en la pendiente del volumen de poro acumulado con respecto al diámetro de poro entre los 8-14 nm. Este intervalo, hace parte de la zona de mesoporos [38].

Figura 6. a) Isotherma de adsorción-desorción de Ar a 87 K del CuBTC (120:1,72:12). b) Distribución de tamaño de poro NLDFT.

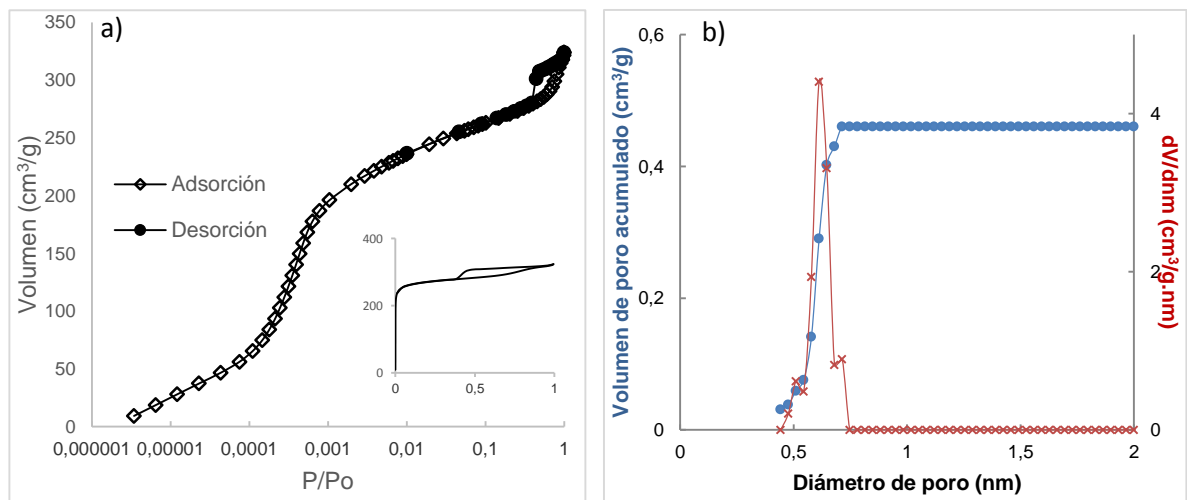


Figura 7. a) Isotherma de adsorción-desorción de Ar a 87 K del CuBTC (85:2:24). b) Distribución de tamaño de poro NLDFT.

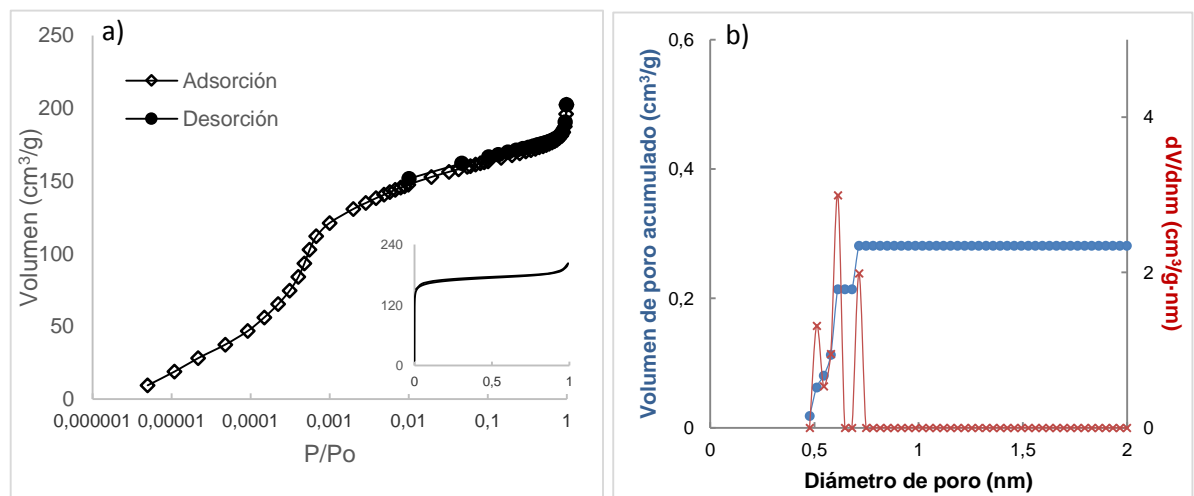


Figura 8. Volumen de poro acumulado vs diámetro de poro obtenido por NLDFT.

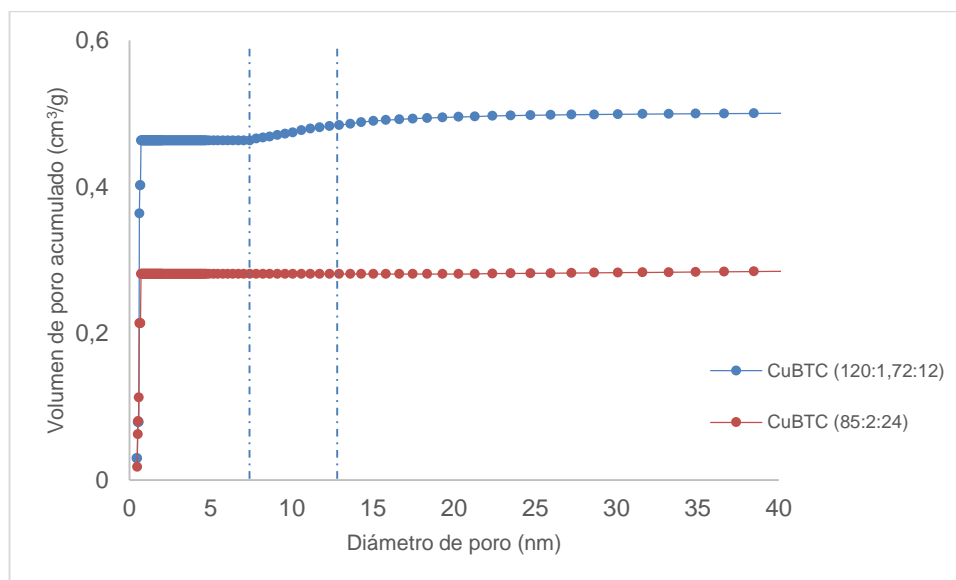


Tabla 4. Propiedades texturales de los adsorbentes preparados de acuerdo con el diseño experimental 2³.

Adsorbente	A _{RLRS-BET} (m ² /g)	DP _{NLDFT} (Å)	VP _{NLDFT} (cm ³ /g)
CuBTC(85:1,72:12)	210	6,56	0,08
CuBTC(120:1,72:12)	1087	6,12	0,49
CuBTC(85:2:12)	731	6,12	0,31
CuBTC(85:1,72:24)	1159	7,13	0,46
CuBTC(120:2:12)	997	6,54	0,39
CuBTC(120:1,72:24)	1592	6,61	0,71
CuBTC(85:2:24)	678	6,12	0,28
CuBTC(120:2:24)	843	6,56	0,34

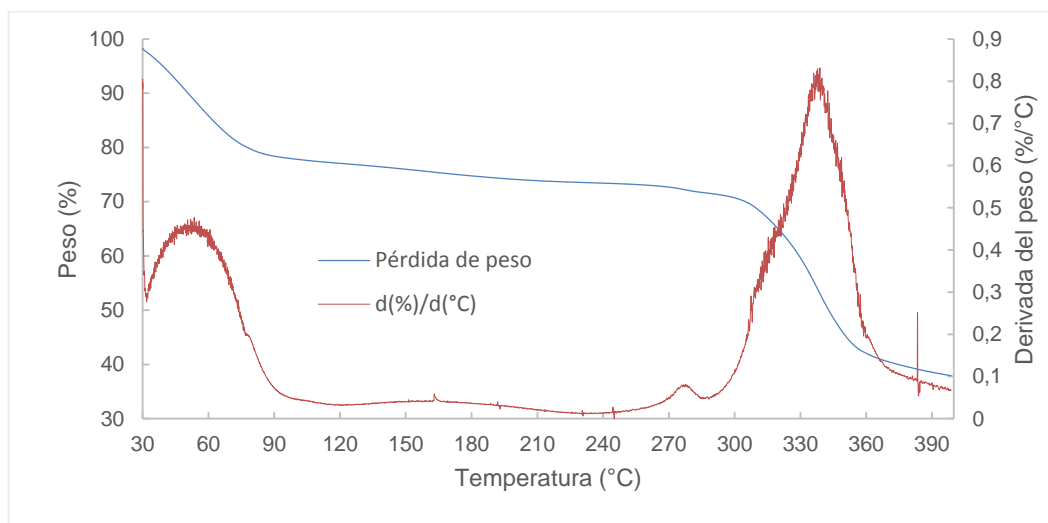
A_{RLRS-BET}= Área superficial específica Rouquerol-Llewellyn-Rouquerol-Snurr Brunauer-Emmett-Teller; VP=volumen de poro; DP= diámetro de poro

1.5.1.5 Estabilidad térmica

Los adsorbentes sintetizados presentaron un comportamiento similar con respecto al aumento de la temperatura. Las modificaciones efectuadas en las variables de síntesis no afectaron significativamente la temperatura de descomposición (Ver

anexo G). En la Figura 9 se presenta una curva característica de descomposición de la MOF CuBTC. En la Figura 10 se muestra comparativamente un análisis termogravimétrico junto a un barrido diferencial calorimétrico.

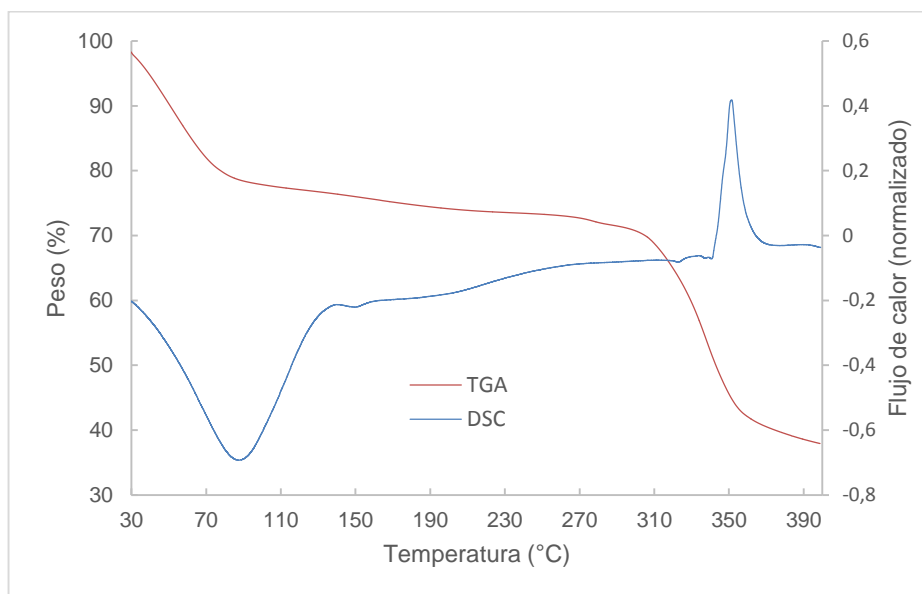
Figura 9. Curva de adsorción termogravimétrica del adsorbente CuBTC(120:1,72:24).



La derivada del peso (%) con respecto a la temperatura muestra en general tres etapas; Una primera disminución en el peso correspondiente a un 22% aproximadamente. Entre 30-120°C, se liberan moléculas de gases adsorbidos y humedad presentes en la atmósfera durante la preparación de la muestra para realizar el análisis. Lo anterior se verifica con el cambio de flujo de calor mostrado en la Figura 10, correspondiente a una evaporación (proceso endotérmico). Una segunda pérdida de peso (10% aproximadamente) entre los 120-300°C fue observada. Ésta, se debe probablemente a la liberación de las moléculas de solventes ocluidas dentro de la red cristalina que no fue posible extraer en la etapa de secado. Un cambio significativo ocurre entre 300-350°C donde sucede la pirólisis de los grupos funcionales orgánicos, es decir, la descomposición de la red [14], dicho proceso es exotérmico como se corrobora en la Figura 10. Temperaturas superiores a 300°C también conducen la reducción del metal (Cu^{2+}) y la

descomposición del ligando orgánico que finalmente se piroliza para formar depósitos carbónicos [31].

Figura 10. Análisis termogravimétrico y diferencial calorimétrico del adsorbente CuBTC(120:1,72:24).



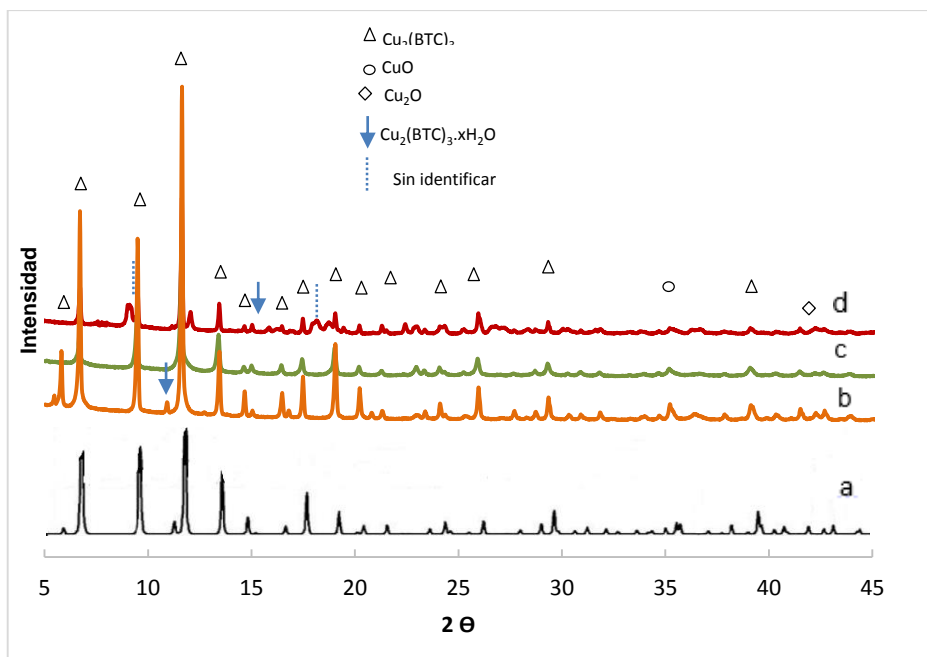
1.5.2 Evaluación de los adsorbentes

1.5.2.1 Estabilidad estructural

En la Figura 11 se muestra los difractogramas del adsorbente CuBTC (120:1,72:24) antes y después de someterse a un flujo de mezcla gaseosa (SO_2/N_2) y una solución acuosa por 72 h a condiciones ambiente. Como se puede observar, las reflexiones características del adsorbente Cu-BTC están presentes después del ensayo de estabilidad estructural. Sin embargo, las reflexiones $2\theta=5,81$ y $11,01^\circ$ desaparecen cuando el adsorbente es sometido a la mezcla gaseosa y solución acuosa. La reflexión $2\theta=5,81^\circ$ es atribuida a la presencia de humedad. Schlichte *et al.* reportaron un comportamiento similar en donde la reflexión $2\theta=5,81$ emerge

cuando el material está deshidratado y tiende a desaparecer en presencia de humedad. Entre tanto, la reflexión $2\theta=15,01$ está presente cuando el adsorbente es rehidratado o cuando no se ha efectuado ningún tratamiento de activación. [31]. Las diferencias en la intensidad de las señales son atribuidas al grado de hidratación del adsorbente que dependerá también de las condiciones del ensayo. El adsorbente no sufrió cambios drásticos y conservó su estructura inicial. Este comportamiento puede atribuirse a la ausencia de interacciones químicas y la capacidad de regeneración del adsorbente para liberar las moléculas adsorbidas o coordinadas por los centros metálicos insaturados.

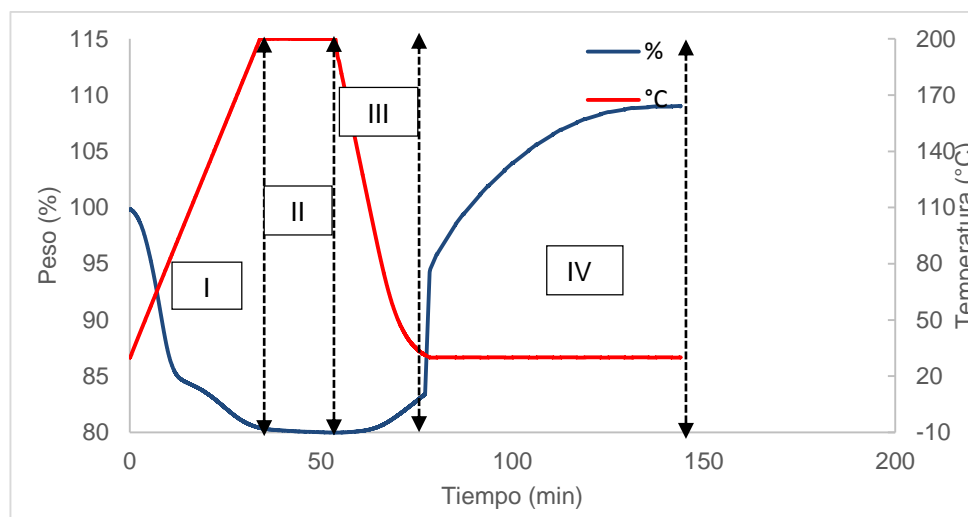
Figura 11. Difracción de rayos X antes y después de evaluación del adsorbente en una mezcla SO_2/NO_2 y una solución acuosa. a) CuBTC simulado. b) CuBTC (120:1,72:24) antes de evaluación. c) CuBTC (120:1,72:24) después de 72 h en SO_2/N_2 . d) CuBTC (120:1,72:24) después de 72 h en solución acuosa.



1.5.2.2 Adsorción gravimétrica de CO₂

En general, todos los adsorbentes evaluados presentaron curvas similares como las mostradas en la Figura 12. Las etapas I y II están asociadas a la pérdida de peso relacionada con la desorción de moléculas físicamente adsorbidas del ambiente. En la etapa III, mientras la temperatura disminuye, se aprecia un incremento del 3% aproximadamente, debido a la adsorción de N₂ en la red CuBTC asociado al momento cuadrupolar distinto de cero del N₂. Lo anterior, confirma que el N₂ interactúa con la red, por lo que éste no es aconsejable usarlo como adsorbato para determinar propiedades texturales en este tipo de materiales [20, 24, 25]. Por tanto, se construyeron isothermas de adsorción-desorción de argón para comparar los valores obtenidos con los reportados en la literatura. La adsorción de CO₂ sobre la MOF CuBTC, se presenta por las interacciones electrostáticas entre la molécula y los centros metálicos insaturados presentes en la red. Estas interacciones con la carga del ión cobre presente en la estructura son físicas [39, 40]. El fenómeno de adsorción observado en la Figura 12 puede estar gobernado por dos mecanismos; El primero, que corresponde al área superficial externa disponible para las moléculas de CO₂, éste se caracteriza por una rápida adsorción que toma aproximadamente 2 min. El segundo, corresponde a la captura del CO₂ en los poros internos del adsorbente, haciendo el proceso de adsorción más lento, debido probablemente a limitaciones difusionales. Éstas se originan como consecuencia de la microporosidad no homogénea y la conexión entre los poros [34] que desfavorece el acceso a los centros metálicos. Las diferencias en la textura y morfología de los adsorbentes sintetizados pueden también incidir en la presencia de lazos de histéresis presentados en las Figuras 4, 5, 6 y 7.

Figura 12. Curva de adsorción gravimétrica de CO₂ del CuBTC(120:1,72:24).



La capacidad de adsorción de CO₂ de los adsorbentes se encuentra reportada en la Tabla 5. Según ésta, todos los adsorbentes obtenidos presentaron afinidad por el CO₂. Además se observa que, dependiendo del pH, la temperatura y tiempo de síntesis el área superficial específica y, en consecuencia, la capacidad de adsorción aumenta o disminuye. No obstante, un aumento en la concentración de H⁺ (pH bajo) desfavorece la velocidad de nucleación y conduce a la obtención cristales de mayor tamaño [19, 35]. En este sentido, un incremento de pH deprotona el ácido trimésico (BTC) facilitando la coordinación con los iones metálicos. Tiempo de 24h de síntesis y niveles altos de temperatura, contribuyen también a aumentar la nucleación, originando altas velocidades de aglomeración que obstaculizan el auto ensamblaje de la estructura cuando simultáneamente se aumenta el pH. La obtención de sólidos cristalinos es un proceso exotérmico, por lo que niveles altos de los factores analizados, especialmente de pH=2 afectan la calidad y forma de los cristales conduciendo a la síntesis de estructuras con cristales menos definidos (Ver Figura 2 y 3.c.) y en consecuencia con baja microporosidad.

En la Figura 13, se presenta el diagrama de Pareto obtenido a partir de un análisis ANOVA con el software *Stat Graphis*. En éste, se muestra el efecto individual y

combinado de los parámetros estudiados y descritos anteriormente. Se evidencia efectos positivos cuando se aumenta el tiempo y la temperatura de síntesis, pero éstos se desfavorecen cuando conjuntamente se eleva el pH de la solución. Este efecto negativo está relacionado con la formación de cristales de menor tamaño, pero poco definidos (Figura 3.c y 3.e.), lo cual puede indicar desorden en la formación de la red microporosa reflejado en bajas áreas superficiales y volúmenes de poro comparados con los obtenidos a pH de 1,72 (Ver Tabla 4). La obtención de adsorbentes a temperaturas y tiempos elevados de reacción demanda mayores gastos energéticos, por lo que la combinación controlada de las variables iniciales podría favorecer la preparación de adsorbentes de alto desempeño para la captura de CO₂ y a menor costo. Incrementos significativos en el pH, inciden negativamente en la adsorción de CO₂ como se muestra en la Figura 13, sin embargo tiempo de síntesis de 12 h mejora la capacidad de adsorción (Ver Tabla 5), por lo que pequeñas modificaciones en el pH podrían conducir a un control más fino favoreciendo el aumento del área superficial y la capacidad de adsorción.

Figura 13. Diagrama de Pareto estandarizado para la adsorción de CO₂.

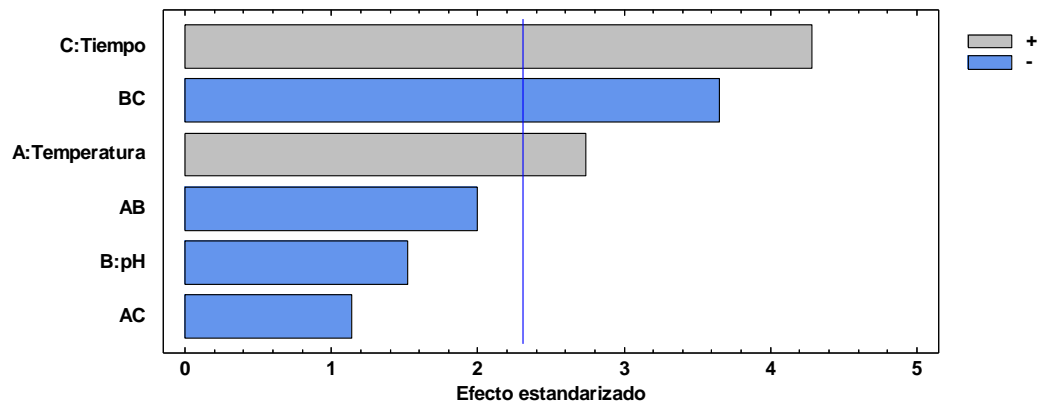


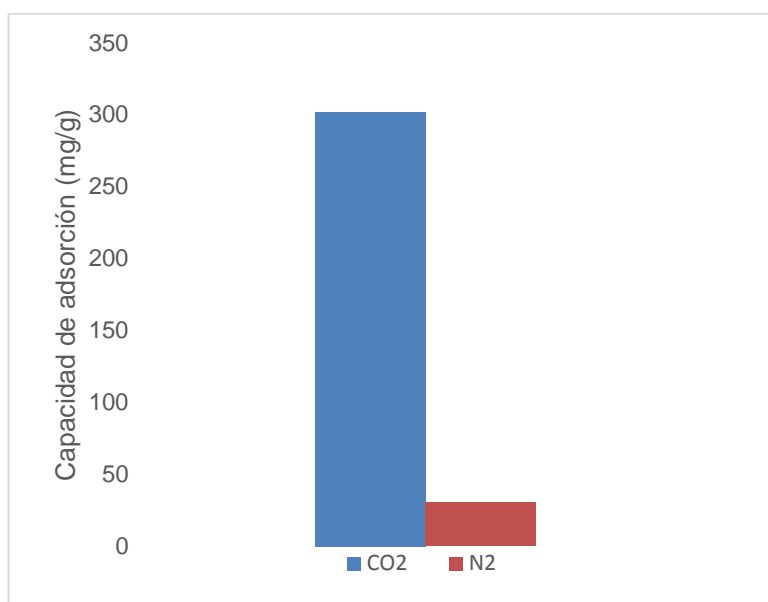
Tabla 5. Capacidad de adsorción de CO₂ de los adsorbentes sintetizados.

Adsorbentes	A_{RLRS-BET} (m²/g)	Adsorción de CO₂	
		mg/g	mmol/g
CuBTC (85:1,72:12)	210	101,8	2,31
CuBTC (120:1,72:12)	1087	275	6,24
CuBTC (85:2:12)	731	223,4	5,07
CuBTC (85:1,72:24)	1159	286,6	6,51
CuBTC (120:2:12)	997	242,2	5,5
CuBTC (120:1,72:24)	1592	302,8	6,87
CuBTC (85:2:24)	678	199	4,52
CuBTC (120:2:24)	843	234,7	5,33

1.5.2.3 Adsorción gravimétrica de N₂

La afinidad de los adsorbentes por la molécula de N₂ fue evaluada mediante un ensayo de adsorción gravimétrica. Siguiendo el procedimiento descrito en la Figura 1, pero sin cambiar de gas a CO₂, fue medida la capacidad de adsorción de N₂ del CuBTC(120:1,72:24) (adsorbente con la mayor área superficial). Se encontró que ésta es 90% menor comparada con la capacidad de adsorción de CO₂ para dicha muestra bajo las mismas condiciones como se muestra en la Figura 14. El momento cuadrupolar distinto de cero del N₂ aumenta las interacciones específicas con los grupos funcionales de la superficie y los iones expuestos del adsorbente. Este efecto se puede confirmar con la diferencia en el llenado de los poros con N₂ y Ar a la misma presión relativa (Ver Figuras 4, 6 y 18).

Figura 14. Capacidad de adsorción de CO₂ y N₂ del CuBTC(120:1,72:24)



1.5.3 Influencia de la mezcla SO₂/N₂ y solución acuosa sobre la estabilidad estructural del adsorbente CuBTC(120:1,72:24)

Un adsorbente de alto desempeño para la captura de CO₂, además de alta área superficial y capacidad de adsorción, debe ser estructuralmente estable, es decir, no transformarse en otra estructura cristalina y conservar su microporosidad ante procesos de adsorción y desorción bajo diversas condiciones de operación. En este sentido, gases ácidos como el SO₂, humedad, entre otros, pueden estar presentes en los gases de combustión. La estabilidad del adsorbente CuBTC (120:1,72:24) fue evaluada en presencia de SO₂ y una solución acuosa. Como se muestra en la Figura 11, después de someter durante 72 h el adsorbente bajo flujo constante de una mezcla SO₂/N₂ (20ppm/Balance) los picos característicos del material a $2\theta=6,7^\circ$, $9,5^\circ$, $11,6^\circ$, $13,5^\circ$, $19,3^\circ$ y 26° siguen presentes, aunque con señales menos intensas. Las reflexiones que desaparecen ($2\theta=5,81^\circ$ y $11,01^\circ$) pueden ser atribuidos a la rehidratación del adsorbente por exposición a la atmósfera, porque estos hacen presencia cuando el adsorbente está completamente seco. Senthil

Kumar *et al.* y Xinlon Yang *et al.* reportaron resultados similares [16, 30]. De acuerdo al difractograma, el adsorbente conserva su estructura en presencia de la concentración SO₂ empleada. Resultados similares fueron obtenidos cuando una muestra de CuBTC fue expuesto a una atmósfera SO₂/N₂ (10/90, V/V) [41, 42].

Comparando los difractogramas antes y después de exponer los cristales del adsorbente en solución acuosa, se observa la disminución en la intensidad de los picos característicos del material y la presencia de pequeñas reflexiones $2\Theta=9,44$ y 18° que inicialmente no estaban. Con el objetivo de verificar la porosidad del adsorbente, se construyó una isoterma de adsorción-desorción de Ar del adsorbente después del ensayo de estabilidad. El área superficial estimada fue de 1588 m²/g y el volumen de poro 0,60 cm³/g (Ver anexo I). Las propiedades texturales no fueron afectadas significativamente.

Es de resaltar, que los adsorbentes fueron activados mediante un secado (ver sección 1.1.2) antes de realizar las pruebas. Cuando el adsorbente se puso en contacto con la solución acuosa, se observó un cambio de color púrpura a azul claro. Este cambio se debe a la modificación del número de coordinación del cobre dentro de la red, atribuida a la adsorción de moléculas de agua [30]. El adsorbente fue activado nuevamente apreciándose un cambio de color azul claro a púrpura. Por tanto, en solución acuosa, el adsorbente CuBTC presentó cambios poco significativos en su estructura cristalina y propiedades texturales comparadas con las obtenidas inicialmente.

1.5.4 Influencia del pH y la temperatura de síntesis del adsorbente CuBTC sobre la capacidad de adsorción de CO₂

Los resultados reportados en la Tabla 5 indican una disminución en la capacidad de adsorción de CO₂ cuando se aumentan el pH y la temperatura simultáneamente para tiempos de 24 h de reacción. Esta reducción en la capacidad de adsorción es más evidente para temperaturas a 85°C y pH de 1,72 cuando el tiempo de síntesis es de 12 h. La disminución del desempeño de los adsorbentes debida al aumento

de pH puede estar relacionada por la formación de aglomerados que conducen a la obtención de cristales con forma no definida como se muestra en las micrografías. Estos aglomerados se confirman con la disminución del área superficial y volumen de poro asociados a la baja microporosidad estimada con las isothermas de adsorción-desorción de N_2 y Ar. Estos resultados sugieren que, a pesar de la presencia de los picos característicos del material, el área superficial es el principal responsable de la capacidad de adsorción de CO_2 . La comparación entre las propiedades texturales muestra un aumento en el área superficial para los adsorbentes obtenidos a temperatura de $120^\circ C$ y pH de 1,72 acompañado del incremento en la capacidad de adsorción de CO_2 con respecto a materiales sintetizados a pH de 2. Además, los resultados encontrados en las micrografías (Figura 3.a y 3.b) muestran la formación de cristales octaédricos bien definidos. En este sentido, el aumento significativo de pH produce cristales aglomerados que deforman la red microporosa obstaculizando la adsorción de CO_2 sobre los centros metálicos insaturados. La síntesis de adsorbentes CuBTC a temperaturas elevadas favorece la adsorción de CO_2 como lo indica el diagrama de Pareto (Figura 13). Sin embargo, la obtención de estos materiales a temperaturas superiores a $120^\circ C$ produce mayor contenido de las fases Cu_2O que afectan la pureza del adsorbente [18, 43] y, en consecuencia, puede generar menor adsorción de CO_2 .

En relación a la baja adsorción de CO_2 de los adsorbentes obtenidos a niveles bajos de pH y temperatura por 12 h de reacción, éstos presentan la mayor reducción en el área superficial según indica los resultados de las isothermas de adsorción-desorción de Ar y N_2 . Este comportamiento se debe a la baja deprotonación del ligando orgánico que desfavorece la formación de estructuras porosas cuando tiempos de síntesis cortos y temperaturas de $85^\circ C$ son empleados. Síntesis de MOFs a temperaturas inferiores a $85^\circ C$ han sido reportadas obteniendo áreas superficiales comparables con las reportadas en la Tabla 4. Sin embargo, tiempos de hasta 72 h y solventes tóxicos como la N,N-dimetilformamida son utilizados para conseguir dichos resultados empleando la técnica solvotermal [19, 39, 43]. De esta

manera, la disminución en la temperatura de síntesis podría favorecerse con el aumento del pH de la solución inicial. Esta hipótesis puede ser respaldada comparando el notable incremento en el área superficial y la capacidad de adsorción de CO₂ (Tabla 5) cuando se sintetiza el adsorbente subiendo el pH de la solución a 2 manteniendo los niveles bajo de temperatura (85°C) y tiempo (12h).

1.5.5 Influencia del pH y el tiempo de síntesis del adsorbente CuBTC sobre la capacidad de adsorción de CO₂

El análisis de los resultados de la capacidad de adsorción reportados en la Tabla 5, indican que los adsorbentes sintetizados a 120°C variando el pH (1,72 y 2) y tiempo de reacción (12 y 24 h) disminuyen el desempeño hacia la adsorción de CO₂ cuando simultáneamente se aumenta pH y tiempo. Este resultado se confirma con el análisis ANOVA (Figura 13), que sugiere un efecto combinado negativo de los parámetros pH y tiempo de síntesis. Además, el análisis de las propiedades texturales muestra una disminución significativa del área superficial acompañada de la formación de aglomerados observados en las micrografías. La reducción de la capacidad de adsorción y el área superficial, pueden ser atribuidas al incremento de la velocidad de deprotonación del BTC y tiempos de síntesis superiores a 12 h que conducen la formación de estructuras con baja porosidad. Lo anterior sugiere que, la preparación de adsorbentes CuBTC requiere menor tiempo (12 h) de síntesis cuando se incrementa el valor del pH. Este efecto puede ser analizado con los resultados de las propiedades texturales de los adsorbentes sintetizados a 85°C reportados en la Tabla 4. Los valores estimados muestran una disminución en el área superficial correspondiente a las síntesis realizadas a pH de 2 por 24 h de reacción. La obtención de MOFs por tiempos superiores o inferiores a 6 h ha sido reportada, pero la mayoría de investigaciones no analiza el efecto combinado de este parámetro con el pH. En este sentido, se ha encontrado que tiempos prolongados favorecen la formación de cristales aumentando como es de esperarse el cantidad de material producido [18]. Sin embargo, según lo mostrado en la Tabla

5, la adsorción de CO₂ se favorece si los cristales son formados aumentando el pH de la solución y reduciendo el tiempo de cristalización.

1.6 CONCLUSIONES

Se determinó una ruta de síntesis para la red metal-orgánica Cu-BTC considerando el efecto de la temperatura, tiempo y pH mediante un diseño factorial 2^k que conduce a la formación de adsorbentes estables estructuralmente, con alta área superficial y capacidad de adsorción de CO_2 .

La temperatura de síntesis a 85°C pH de 1,72 y 24 h de reacción, conlleva a la obtención de valores de área superficial y capacidad de adsorción de CO_2 cercanos a los estimados para adsorbentes sintetizados a la temperatura de 120°C . Un crecimiento ordenado de la red se produce con velocidades de nucleación moderadas, las cuales son atribuidas a un pH menor a 2 y temperatura inferior a 120°C .

Los adsorbentes sintetizados a valores altos de pH y tiempo de reacción disminuyen el área superficial y el rendimiento hacia la captura de CO_2 . Sin embargo, el incremento del pH de la solución y 12 h de reacción conduce a la obtención de adsorbentes con capacidad de adsorción de CO_2 más altas con respecto a las conseguidas a 24.

El empleo de argón a 87 K como adsorbato junto con el criterio de linealidad en la estimación del área superficial en presencia de microporos y el modelo NLDFT, permitieron un cálculo de las propiedades texturales de MOFs precisa y confiable.

REFERENCIAS

- [1] N.A. Khan, Z. Hasan, S.H. Jung, Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review, *Journal of Hazardous Materials*, 244–245 (2013) 444-456.
- [2] M.K. Mondal, H.K. Balsora, P. Varshney, Progress and trends in CO₂ capture/separation technologies: A review, *Energy*, 46 (2012) 431-441.
- [3] N. Stock, S. Biswas, Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites, *Chemical Reviews*, 112 (2011) 933-969.
- [4] N. Stock, S. Biswas, Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites, *Chemical Reviews*, 112 (2012) 933-969.
- [5] Y. Cui, B. Chen, G. Qian, Lanthanide metal-organic frameworks for luminescent sensing and light-emitting applications, *Coordination Chemistry Reviews*, 273–274 (2014) 76-86.
- [6] J. Yang, A. Grzech, F.M. Mulder, T.J. Dingemans, The hydrogen storage capacity of mono-substituted MOF-5 derivatives: An experimental and computational approach, *Microporous and Mesoporous Materials*, 171 (2013) 65-71.
- [7] R.N. Colvile, E.J. Hutchinson, J.S. Mindell, R.F. Warren, The transport sector as a source of air pollution, *Atmospheric Environment*, 35 (2001) 1537-1565.
- [8] S.S.Y. Chui, S.M.F. Lo, J.P.H. Charmant, A.G. Orpen, I.D. Williams, A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n, *Science*, 283 (1999) 1148-1150.
- [9] F. Raganati, V. Gargiulo, P. Ammendola, M. Alfe, R. Chirone, CO₂ capture performance of HKUST-1 in a sound assisted fluidized bed, *Chemical Engineering Journal*, 239 (2014) 75-86.
- [10] J.R. Karra, B.E. Grabicka, Y.G. Huang, K.S. Walton, Adsorption study of CO₂, CH₄, N₂, and H₂O on an interwoven copper carboxylate metal–organic framework (MOF-14), *Journal of Colloid and Interface Science*, 392 (2013) 331-336.

- [11] Y.W. Ioana Fechete, Jacques C. Védrine, The past, present and future of heterogeneous catalysis, *Catalysis Today*, 189 (2012) 25.
- [12] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, Metal–organic frameworks: a new class of porous materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, 73 (2004) 3-14.
- [13] L. Huang, H. Wang, J. Chen, Z. Wang, J. Sun, D. Zhao, Y. Yan, Synthesis, morphology control, and properties of porous metal–organic coordination polymers, *Microporous and Mesoporous Materials*, 58 (2003) 105-114.
- [14] P. Sarawade, H. Tan, V. Polshettiwar, Shape- and Morphology-Controlled Sustainable Synthesis of Cu, Co, and In Metal Organic Frameworks with High CO₂ Capture Capacity, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1 (2012) 66-74.
- [15] S. Najafi Nobar, S. Farooq, Experimental and modeling study of adsorption and diffusion of gases in Cu-BTC, *Chemical Engineering Science*, 84 (2012) 801-813.
- [16] X. Yan, S. Komarneni, Z. Zhang, Z. Yan, Extremely enhanced CO₂ uptake by HKUST-1 metal–organic framework via a simple chemical treatment, *Microporous and Mesoporous Materials*, 183 (2014) 69-73.
- [17] Y. Cao, Y. Zhao, F. Song, Q. Zhong, Alkali metal cation doping of metal-organic framework for enhancing carbon dioxide adsorption capacity, *Journal of Energy Chemistry*, 23 (2014) 468-474.
- [18] E. Biemmi, S. Christian, N. Stock, T. Bein, High-throughput screening of synthesis parameters in the formation of the metal-organic frameworks MOF-5 and HKUST-1, *Microporous and Mesoporous Materials*, 117 (2009) 111-117.
- [19] H. Guo, Y. Zhu, S. Wang, S. Su, L. Zhou, H. Zhang, Combining Coordination Modulation with Acid–Base Adjustment for the Control over Size of Metal–Organic Frameworks, *Chemistry of Materials*, 24 (2011) 444-450.
- [20] M. Thommes, Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials, *Chemie Ingenieur Technik*, 82 (2010) 1059-1073.
- [21] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, Is the BET equation applicable to microporous adsorbents?, in: F.R.R.J.R. P.L. Llewellyn, N. Seaton (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2007, pp. 49-56.

- [22] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer Netherlands, 2012.
- [23] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K.S.W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Elsevier Science, 2013.
- [24] M. Thommes, K. Cychosz, Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges, *Adsorption*, 20 (2014) 233-250.
- [25] K.D. Hammond, W.C. Conner Jr, Chapter One - Analysis of Catalyst Surface Structure by Physical Sorption, in: C.G. Bruce, C.J. Friederike (Eds.) *Advances in Catalysis*, Academic Press, 2013, pp. 1-101.
- [26] J. Landers, G.Y. Gor, A.V. Neimark, Density functional theory methods for characterization of porous materials, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 437 (2013) 3-32.
- [27] C.M. Lu, J. Liu, K. Xiao, A.T. Harris, Microwave enhanced synthesis of MOF-5 and its CO₂ capture ability at moderate temperatures across multiple capture and release cycles, *Chemical Engineering Journal*, 156 (2010) 465-470.
- [28] J. Liu, J.T. Culp, S. Natesakhawat, B.C. Bockrath, B. Zande, S.G. Sankar, G. Garberoglio, J.K. Johnson, Experimental and Theoretical Studies of Gas Adsorption in Cu₃(BTC)₂: An Effective Activation Procedure, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 9305-9313.
- [29] J. Kim, S.H. Kim, S.T. Yang, W.-S. Ahn, Bench-scale preparation of Cu₃(BTC)₂ by ethanol reflux: Synthesis optimization and adsorption/catalytic applications, *Microporous and Mesoporous Materials*, 161 (2012) 48-55.
- [30] R. Senthil Kumar, S. Senthil Kumar, M. Anbu Kulandainathan, Efficient electrosynthesis of highly active Cu₃(BTC)₂-MOF and its catalytic application to chemical reduction, *Microporous and Mesoporous Materials*, 168 (2013) 57-64.
- [31] K. Schlichte, T. Kratzke, S. Kaskel, Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound Cu₃(BTC)₂, *Microporous and Mesoporous Materials*, 73 (2004) 81-88.

- [32] B. Beverskog, I. Puigdomenech, Revised Pourbaix Diagrams for Copper at 25 to 300°C, *Journal of The Electrochemical Society*, 144 (1997) 3476-3483.
- [33] J.B. Condon, *Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory*, Elsevier, 2006.
- [34] J. Jeromenok, J. Weber, Restricted Access: On the Nature of Adsorption/Desorption Hysteresis in Amorphous, Microporous Polymeric Materials, *Langmuir*, 29 (2013) 12982-12989.
- [35] H.R. NA Li-yan, NING Gui-ling, OU Xiao-xia, Nano/Micro HKUST-1 Fabricated by Coordination Modulation Method at Room Temperature, *CHEMICAL RESEARCH IN CHINESE UNIVERSITIES*, 28 (2012) 555-558.
- [36] M.H. Pham, G.T. Vuong, F.G. Fontaine, T.O. Do, Rational Synthesis of Metal–Organic Framework Nanocubes and Nanosheets Using Selective Modulators and Their Morphology-Dependent Gas-Sorption Properties, *Crystal Growth & Design*, 12 (2012) 3091-3095.
- [37] G. Férey, Chapter 10 Hybrid porous solids, in: H.v.B.A.C. Jiří Čejka, S. Ferdi (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2007, pp. 327-374.
- [38] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), in: *Pure and Applied Chemistry*, 1985, pp. 603.
- [39] P. Chowdhury, S. Mekala, F. Dreisbach, S. Gumma, Adsorption of CO, CO₂ and CH₄ on Cu-BTC and MIL-101 metal organic frameworks: Effect of open metal sites and adsorbate polarity, *Microporous and Mesoporous Materials*, 152 (2012) 246-252.
- [40] C. Zhou, L. Cao, S. Wei, Q. Zhang, L. Chen, A first principles study of gas adsorption on charged CuBTC, *Computational and Theoretical Chemistry*, 976 153-160.
- [41] S. Han, Y. Huang, T. Watanabe, S. Nair, K.S. Walton, D.S. Sholl, J. Carson Meredith, MOF stability and gas adsorption as a function of exposure to water, humid air, SO₂, and NO₂, *Microporous and Mesoporous Materials*, 173 (2013) 86-91.

[42] J. Xie, N. Yan, Z. Qu, S. Yang, Synthesis, characterization and experimental investigation of Cu-BTC as CO₂ adsorbent from flue gas, *Journal of Environmental Sciences*, 24 (2012) 640-644.

[43] P. Chowdhury, C. Bikkina, D. Meister, F. Dreisbach, S. Gumma, Comparison of adsorption isotherms on Cu-BTC metal organic frameworks synthesized from different routes, *Microporous and Mesoporous Materials*, 117 (2009) 406-413.

2. SÍNTESIS POR COORDINACIÓN MODULADA Y VARIACIÓN DE LA RELACIÓN MOLAR DEL MOF CuBTC Y SU DESEMPEÑO A TRAVÉS DE MÚLTIPLES CICLOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE CO₂

2.1 INTRODUCCIÓN

El diseño de materiales a escala nanométrica ha concentrado la atención de las investigaciones en los últimos años, debido a las nuevas características físico químicas asociadas a la reducción de tamaño de las partículas. Las aplicaciones industriales que utilizan sólidos porosos requieren aumentar la relación superficie/masa para facilitar la interacción física o química de las moléculas de interés con la superficie[1]. Las características inherentes a los materiales nanoestructurados, convierte la síntesis de éstos en un desafío por explorar. Las redes metal-orgánicas surgen como una nueva clase de materiales porosos que consisten en centros metálicos unidos por ligandos orgánicos para formar estructuras de una, dos o tres dimensiones [2, 3]. De esta manera, nuevos compuestos cristalinos han sido sintetizados exhibiendo altas áreas superficiales, tamaño y volumen de poro ajustables [4]. El control de las variables de síntesis han permitido la obtención de MOFs con diversas funciones químicas que los postulan como candidatos para almacenamiento de gases, adsorbentes, catalizadores, entre otras aplicaciones [4-7]. En consecuencia, la reducción de tamaño de partículas porosas y la presencia de más centros metálicos insaturados sobre la superficie permiten optimizar el desempeño de las MOFs favoreciendo la adsorción de gases, la actividad catalítica, propiedades electrostáticas, entre otras. En general, se han establecido dos estrategias para reducir el tamaño de los cristales de las MOFs: sintonizando condiciones y métodos de síntesis o empleando agentes externos que modulen el crecimiento del cristal [1]. Sin embargo, los mecanismos y posibles procedimientos de esta última han sido poco estudiados [8].

Recientemente, con los avances en la nanotecnología, diversas estrategias han sido aplicadas para la obtención de MOFs con menor tamaño de cristal. Ni y Masel

describieron una técnica de obtención de MOFs combinando irradiación de microondas con la variación de la concentración de los precursores para controlar el tamaño de partícula [9]. Khan *et al.* sintetizaron en dos etapas cristales de la MOF Cu-BTC para comparar el efecto del calentamiento por irradiación con microondas y el convencional. Estos autores encontraron que la irradiación con microondas acelera la velocidad de nucleación y permite la formación de cristales de menor tamaño comparados con la síntesis convencional [10]. En general, la síntesis por irradiación con microondas conduce a la obtención de tamaños de cristales más pequeños comparados con el método solvotermal, pero el rendimiento disminuye [1]. En este sentido, el empleo de surfactantes y moduladores en la síntesis solvotermal constituyen una oportunidad a desarrollar [11, 12]. El método de coordinación modulada es una estrategia que está siendo desarrollada para el control de la morfología y tamaño de cristal de las MOFs [13]. Ésta permite ajustar el crecimiento del cristal adicionando un agente o modulador con función química similar a la del ligando. El modulador y el ligando orgánico compiten por los iones metálicos limitando el crecimiento del cristal [14]. Diferentes moduladores han sido evaluados para la fabricación de nanocristales de MOFs especialmente en medio ácido [14, 15]. El aumento del pH facilita la deprotonación del ligando orgánico incrementando la cinética de la reacción y favoreciendo la posible reducción de tamaño de cristales. De esta manera, Guo *et al* prepararon MOFs combinando la variación del entorno ácido-base de la reacción con trietanolamina y el uso de acetato de sodio como modulador. Determinaron que modificando la cantidad de acetato de sodio y ajustando el pH a 5,9 es posible obtener nanocristales de la MOF Dy-BTC con mayor área superficial [16]. Sin embargo, según resultados del capítulo anterior, el efecto combinado del pH es significativo y valores mayores iguales a 2 disminuyen el área superficial específica. Además, en la mayoría de las investigaciones no se tiene presente el efecto combinado de variables de síntesis que pueden incidir drásticamente en el diseño de este tipo de materiales. La MOF Cu-BTC es una de las más investigadas por su estabilidad estructural, versatilidad textural, síntesis relativamente económica y afinidad con la molécula del CO₂ [17,

18]. Por tanto, se plantea mediante un diseño factorial y la síntesis por coordinación modulada el estudio del efecto de la composición de los precursores y la adición acetato de sodio como modulador de crecimiento de cristal y pH. Lo anterior debido al carácter básico del acetato de sodio y la posibilidad de variar levemente el pH de la solución de síntesis. Además, se investigó el efecto de la temperatura sobre el adsorbente cuya combinación exhibió mejores resultados. El empleo de esta estrategia se evaluó con la capacidad de adsorción de CO₂, su rendimiento en ciclos de adsorción y la influencia en las propiedades texturales del material.

2.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se detalla el protocolo de preparación del adsorbente tipo MOFs Cu-BTC y se presentan las técnicas de caracterización utilizadas. También se hace la descripción de los procedimientos y condiciones empleadas en la evaluación de los adsorbentes.

2.2.1 Diseño experimental

Se propuso un diseño experimental 3² para estudiar la interacción entre la relación molar del nitrato de cobre y el ácido trimésico (Cu/BTC), y la relación molar del acetato de sodio y ácido trimésico (AcNa/BTC). Para cada factor se evaluaron tres niveles con sus respectivas réplicas. Los niveles de relación molar Cu/BTC fueron 1.9, 2.5, 3.0. Estos niveles se seleccionaron a partir de la literatura, la estequiometría de la reacción y resultados del capítulo anterior. Los niveles de relación molar AcNa/BTC fueron 0.13, 0.3, y 0.5. Pruebas preliminares usando relaciones molares AcNa/BTC cercanas a 2 conducen a la obtención de materiales amorfos, por lo cual se seleccionaron los niveles 0.13, 0.3 y 0.5 para evaluar su efecto.

Con el objetivo de determinar si la adición de acetato de sodio era significativa, se prepararon adsorbentes para los niveles de relación molar Cu/BTC pero sin adición de acetato de sodio.

En la Tabla 6 se presenta la identificación de los adsorbentes preparados. Se nombra mediante el símbolo de elemento metálico, las siglas del ligando orgánico (BTC, por sus sigla en inglés) y los parámetros de síntesis estudiados: CuBTC (relación Cu/BTC:relación AcNa/BTC). Una síntesis adicional es realizada para estudiar el efecto de la temperatura (85°C) con base en la combinación del diseño que presentó mejores resultados. Ésta se identifica como CuBTC(relación Cu/BTC:relación AcNa/BTC:85) En total fueron 13 síntesis con sus respectivas réplicas. Para todos los casos, la variable respuesta fue la capacidad de adsorción de CO₂.

Tabla 6. Identificación de los adsorbentes

Relación molar Cu/BTC	Relación molar AcNa/BTC	Adsorbentes
3.0	0.00	CuBTC(3.0:0.0)
3.0	0.13	CuBTC(3.0:0.13)
3.0	0.30	CuBTC(3.0:0.3)
3.0	0.50	CuBTC(3.0:0.5)
2.5	0.00	CuBTC(2.5:0.0)
2.5	0.13	CuBTC(2.5:0.13)
2.5	0.30	CuBTC(2.5:0.3)
2.5	0.50	CuBTC(2.5:0.5)
1.9	0.00	CuBTC(1.9:0.0)
1.9	0.13	CuBTC(1.9:0.13)
1.9	0.30	CuBTC(1.9:0.3)
1.9	0.50	CuBTC(1.9:0.5)
1.9	0.13	CuBTC(1.9:0.13:85)

Los adsorbentes fueron obtenidos a 120 °C durante 24 h. La última síntesis se realizó a 85°C y 24 h.

2.2.2 Preparación de los adsorbentes

Se empleó como enlazador orgánico ácido 1,3,5-benceno tricarboxílico o ácido trimésico (BTC, Aldrich Chemistry 95%), nitrato de cobre hemipentahidratado (Cu(NO₃)₂·2.5H₂O, Baker Analyzed Reagent 99%) como conector inorgánico y acetato de sodio (CH₃COONa, Carlo Erba 99%) como modulador de pH y crecimiento de cristal. La síntesis solvotermal fue utilizada en todos los casos. El

BTC fue disuelto bajo agitación en 28 ml de etanol. El nitrato de cobre (Cu) y el acetato de sodio (AcNa) fueron diluidos en 14 ml de agua desionizada. La relación volumétrica de los solventes en todos los casos fue de 2:1. La solución de ácido trimésico fue agregada gota a gota sobre la solución de Cu y AcNa bajo agitación. La mezcla se agitó durante 20 min a 200 rpm y se tomaron medidas de pH inicial y cada 10 min. La solución final fue transferida a un autoclave de 100 ml hecho de teflón recubierto en acero inoxidable. La síntesis del adsorbente fue completada en un horno de convección forzada a 120°C durante 24 h y según el diseño de experimentos. La rampa de calentamiento utilizada fue de 2°C/min en todos los casos. El mismo protocolo fue usado para obtener los adsorbentes sin AcNa.

Terminada la síntesis, el reactor se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. La solución resultante se filtró al vacío para recuperar el precipitado en un papel filtro franja azul. El material se lavó tres veces con etanol para remover moléculas atrapadas en la red y filtrado nuevamente. Los sólidos obtenidos fueron secados parcialmente en un horno de convección forzada a 80 °C durante 50 min. El secado total se llevó a 120 °C durante 12 h empleando un flujo de aire seco de 100 ml/min. La rampa de calentamiento en todos los casos fue de 2 °C/min.

2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES

Los adsorbentes obtenidos fueron caracterizados por difracción de Rayos X (DRX), microscopia de barrido electrónico (SEM), análisis termogravimétrico (TGA) e isothermas de adsorción-desorción de N₂ y Ar siguiendo los procedimientos y consideraciones descritas en el capítulo 1 (secciones: 1.3.1 hasta 1.3.4).

2.4 EVALUACIÓN DE LOS ADSORBENTES

Los adsorbentes fueron evaluados de acuerdo a la metodología explicada en el capítulo 1 (sección 1.4.2)

2.4.1 Ciclos de adsorción-desorción de CO₂ a 30°C

Un protocolo experimental propuesto por Chun *et al.*[19] fue seguido para evaluar el ciclo de vida útil del adsorbente que presentó la mayor capacidad de adsorción de CO₂. La temperatura de activación del adsorbente fue de 200 °C. El procedimiento se expuso en el capítulo 1 (sección 1.4.1) y fue repetido hasta 11 veces consecutivas.

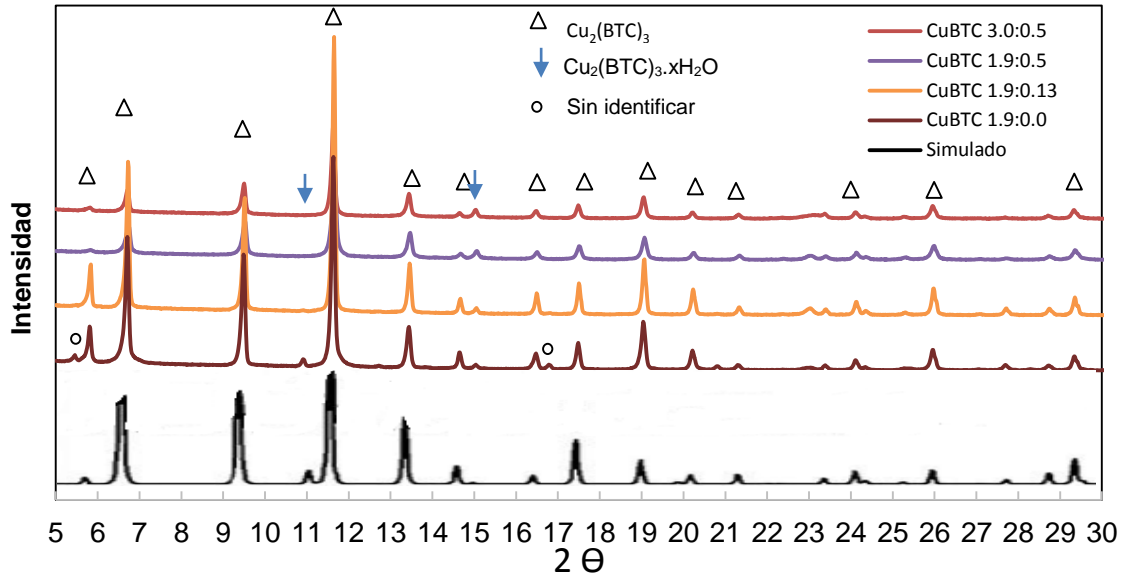
2.5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.5.1 Caracterización de los adsorbentes

2.5.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas de algunos de los adsorbentes obtenidos de acuerdo al diseño experimental 3² se presentan en la Figura 15. En general, presentan los picos característicos a los sintetizados en el capítulo anterior y comparados con los encontrados en la literatura [16, 20].

Figura 15. Resultados de DRX para los adsorbentes CuBTC sintetizados de acuerdo al diseño experimental 3².



La intensidad en las señales del difractograma de los adsorbentes mostrados en la Figura 15 está relacionada con el grado de cristalinidad. El adsorbente CuBTC (1.9:0.13) presentó reflexiones más intensas evidenciando mayor cristalinidad comparada con los adsorbentes CuBTC(1.9:0.5), CuBTC(1.9:0.0) y CuBTC(3.0:0.5) presentados en la Figura 15. El adsorbente CuBTC (1.9:0.13) exhibió el mayor área superficial y capacidad de adsorción del diseño experimental 3² como se discutirá en las siguientes secciones. El acetato de sodio, además de cambiar el pH, también controla el crecimiento del cristal conduciendo a la obtención cristales de menor tamaño con más área superficial. Schlichte *et al.* reportaron la presencia de la reflexión que aparecen en $2\theta=5,81^\circ$ cuando la MOF CuBTC es analizada con tratamiento previo de secado. Cuando el adsorbente es rehidratado, la reflexión $5,81^\circ$ desaparece [20]. Hartmann *et al.* también reportaron estas reflexiones. Además, la reflexión $2\theta=15,1^\circ$ es más intensa cuando el adsorbente está hidratado [21].

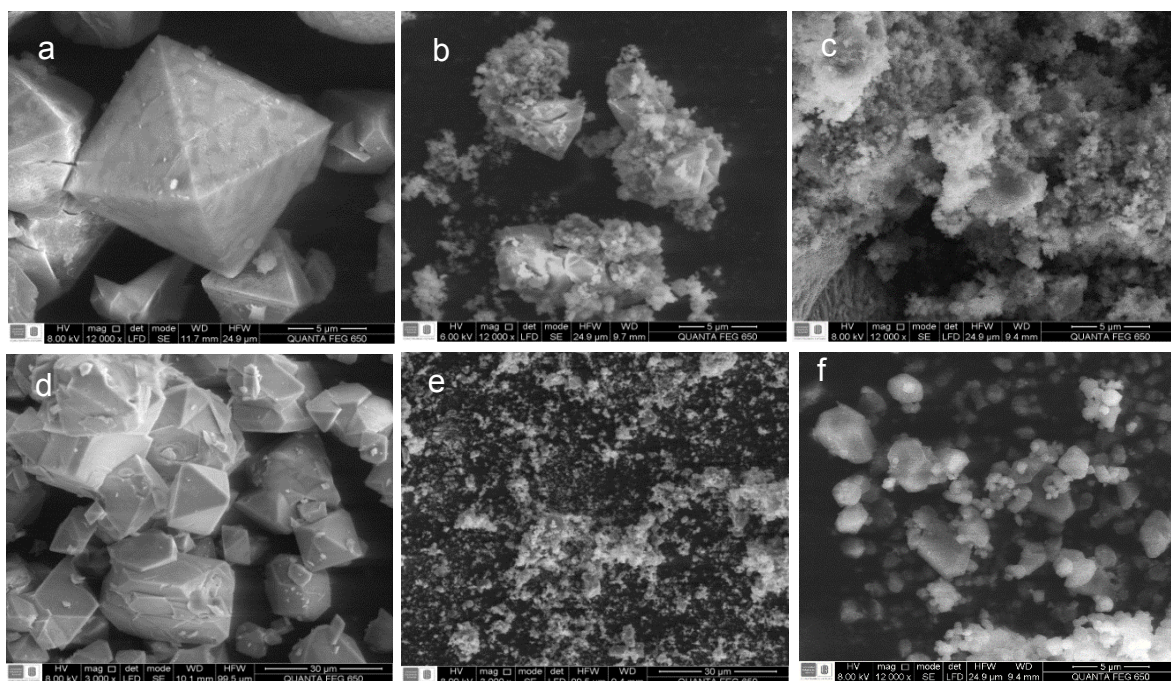
En los difractogramas de los adsorbentes CuBTC (1.9:0.5) y (3.0:0.5) la señal $2\theta=5,81^\circ$ es menos intensa. Este comportamiento puede ser atribuido a que el

incremento de modulador en la solución de síntesis promovió una velocidad de nucleación y crecimiento poco ordenado de los cristales y la posible presencia de moléculas de agua (solvente) que no fueron retiradas completamente con el proceso de secado utilizado.

2.5.1.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La morfología de los adsorbentes sintetizados siguiendo el diseño experimental 3² y aquellos preparados sin adición de acetato de sodio, se presenta en la Figura 16. En la Figura 16.f., se observa cristales de menor tamaño y definidos comparados con los obtenidos a 120°C y distintas relaciones molares Cu/BTC (1.9, 2.5 y 3) y Ac/BTC (0.13, 0.3 y 0.5). Los cristales CuBTC(1.9:0.0), CuBTC(2.5:0.0) y CuBTC(3.0:0.0) exhibieron una forma octaédrica definida como se puede apreciar en la Figura 16.a y 16.d. En éstas no ocurrió competencia entre el ligando orgánico y el acetato de sodio (modulador), por lo que se obtuvieron cristales de mayor tamaño contrastados con los preparados con modulador. La influencia del modulador se evidencia en la disminución de tamaño de los cristales para las relaciones molares (1.9:0.13), (1.9:0.5), (3.0:0.5) (Figura 16.b. 16.c. 16.e). Relaciones altas de modulador con respecto al BTC (0.3 y 0.5) generan pH más altos de la solución (Ver Figura 21.b.), lo que aumenta la velocidad de nucleación conduciendo a micrografías similares a las obtenidas a pH de 2 (descritas en 1.3.1.2). El aumento del pH favorece la formación de cristales de menor tamaño que los conseguidos con presencia de modulador (Ver Figura 16), pero no garantiza su crecimiento estructurado y ordenado. Por lo anterior, leves variaciones en el pH benefician la configuración de cristales definidos y reducción de tamaño de los mismos. La síntesis de CuBTC mediante la adición de acetato de sodio permite controlar el pH.

Figura 16. Micrografías de la red CuBTC. a) (1.9:0.0) b) (1.9:0.13) c) (1.9:0.5) d) (3.0:0.0) e) (3.0:0.5) f). (1.9:0.13:85)



2.5.1.3 Adsorción-desorción de N₂

En la Figura 17 se presentan algunas de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los adsorbentes sintetizados. Las isotermas obtenidas son tipo I que corresponden a materiales microporosos [22, 23]. La presencia de ciclos de histéresis está relacionada con la red microporosa heterogénea del material y la flexibilidad de la estructura durante el proceso de adsorción [8, 22, 24].

En la Tabla 7 se muestran los valores de área superficial específica estimados mediante la modificación RLRS-BET [25]; volumen y diámetro de poro calculados por NLDFT [26]. Según los resultados, una tendencia similar se presenta para las áreas superficiales y volumen de poro estimados. Se encontró un valor máximo de 1618 y mínimo de 480 m²/g de área superficial para la relación AcNa/BTC de 0.13 y 0.5 respectivamente. Este comportamiento probablemente se debe a que, cristales de menor tamaño comparados con los sintetizados sin modulador se

forman por la competencia entre los grupos carboxilos del BTC y el carboxilo del acetato de sodio por los iones de Cu restringiendo el crecimiento de la red en varias direcciones. Lo anterior se manifiesta en un aumento cuantitativo de las propiedades texturales y reducción de tamaño significativa de los cristales (Ver Figura 16.b). Sin embargo, cantidades mayores de modulador favorecen la deprotonación del BTC y de acuerdo a los resultados discutidos en el capítulo 1 (sección 1.3.1.3), aumentar el pH significativamente disminuye el área superficial y volumen de poro de los adsorbentes (Ver Figura 16.c, Figura 16.c y Figura 16.e).

La síntesis a 85°C resultó ser la más adecuada para la adsorción de CO₂, tanto por su morfología (Ver Figura 16.f.) como por el valor de área superficial (Ver tabla 7). En ésta se percibe claramente el efecto combinado de variables de proceso (temperatura) y composición (pH, modulador) [27-29]. Investigaciones recientes sugieren que bajas temperaturas favorecen la formación de cristales mejor definidos que los obtenidos a altas temperaturas; además disminuye las impurezas de los mismos, porque se evita la de reducción del Cu [14, 30-32]. No obstante, en algunas de estas investigaciones no se reporta el valor de las áreas superficiales y en otras solventes tóxicos como la N,N-dimetilformamida (DMF) son utilizados para su preparación [5, 33-35]. La mayoría de investigadores utilizan el modelo BET o Langmuir sin tener presente la dificultad de localizar el rango lineal de presiones relativas en presencia de microporos. Además, las interacciones específicas que presenta el nitrógeno con los grupos funcionales de las MOFs y no tener en cuenta modelos basados en perfiles de densidad de la fase adsorbida para el análisis de tamaño de poro, son algunas de las diferencias en comparación con los valores reportados en este trabajo. El incremento del área superficial puede estar relacionada con la disminución del tamaño de los cristales debido al truncamiento del grupo carboxílico del acetato de sodio en la formación de la red y el leve aumento de pH que facilitó la coordinación de los iones de Cu con los carboxilos del BTC. Entre tanto, una menor temperatura a 85°C facilitó la obtención de estructuras definidas y velocidades de nucleación bajas, las cuales fueron compensadas con el

efecto deprotonador del modulador. Este efecto combinado positivo es confirmado por los picos característicos de difracción de rayos X, las micrografías que revelan una disminución significativa de tamaño comparada con CuBTC(1.9:0.13) y el aumento notable de la capacidad de adsorción de CO₂ con respecto a los demás adsorbentes del diseño experimental 3².

Figura 17. Isotermas de adsorción-desorción de N₂

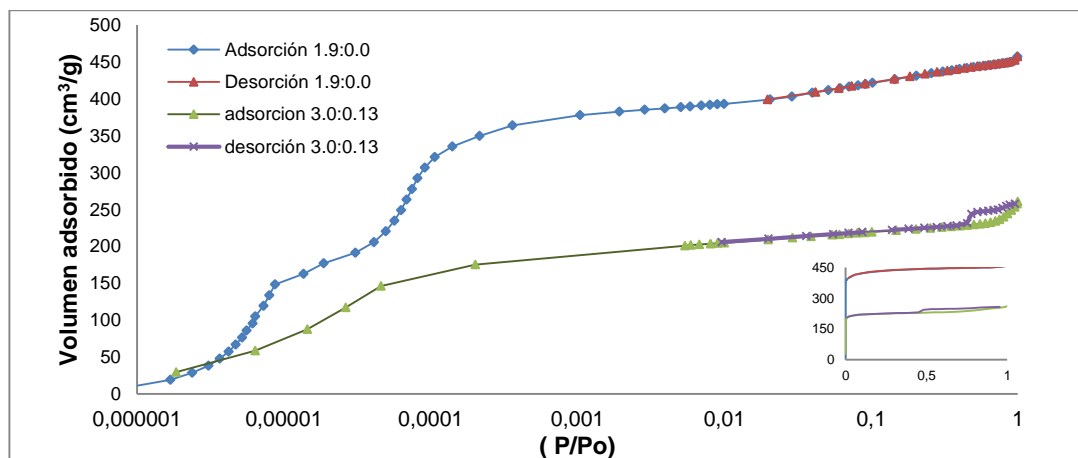


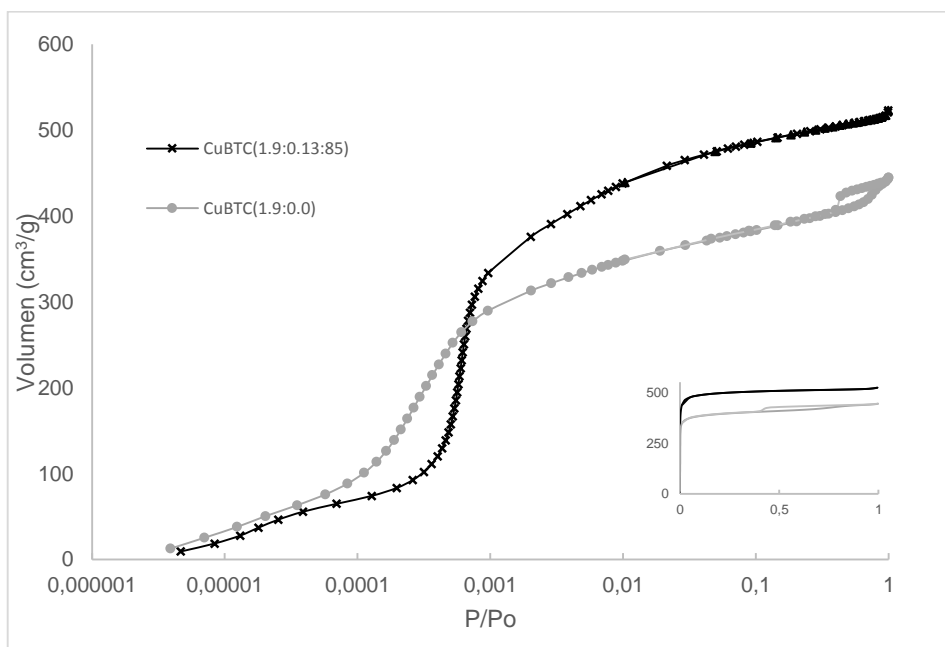
Tabla 7. Propiedades texturales de los adsorbentes

Adsorbente	A _{RLRS-BET} (m ² /g)	DP _{NLDFT} (Å)	VP _{NLDFT} (cm ³ /g)
CuBTC(1.9:0.0)	1592	6,30	0,77
CuBTC(1.9:0.13)	1618	6,30	0,78
CuBTC(1.9:0.5)	783	6,29	0,34
CuBTC(3.0:0.0)	581	6,30	0,22
CuBTC(3.0:0.13)	888	6,30	0,34
CuBTC(3.0:0.5)	480	6,29	0,18
CuBTC(1.9:0.13:85°C)	1715	6,3	0,78

2.5.1.4 Adsorción-desorción de Ar

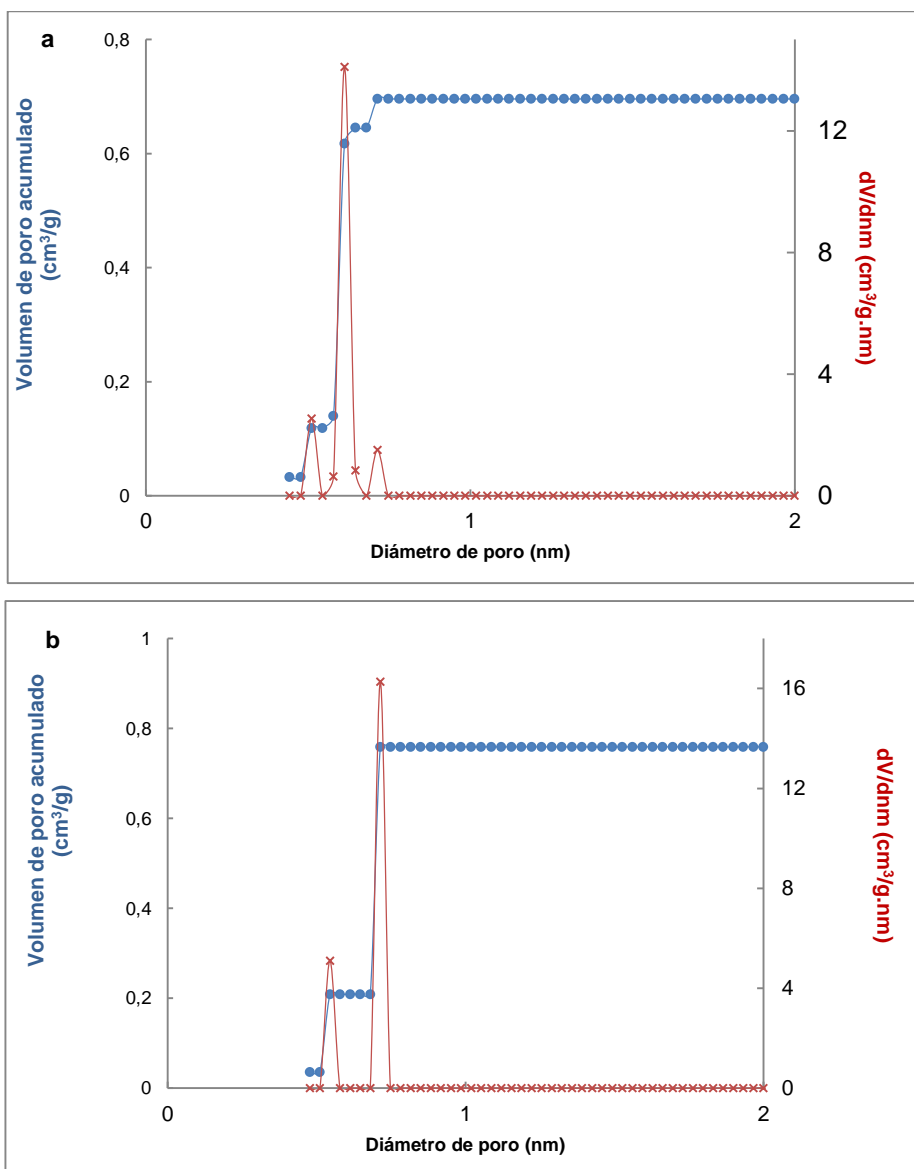
Isotermas de adsorción-desorción con Ar fueron construidas para evitar posibles interferencias con los grupos funcionales de los adsorbentes [22]. En la Figura 18 se muestra a modo de comparación, las isotermas de adsorción-desorción de Ar a 87 K y distribución de tamaño de poro de los adsorbentes CuBTC(1.9:0.0) y CuBTC(1.9:0.13:85). Las dos muestras exhibieron isotermas tipo I, que corresponde a materiales microporosos. El $A_{RLRS-BET}$ estimada para el adsorbente CuBTC(1.9:0.13:85) es 2050 m²/g, la cual es significativamente más alta que la determinada para el adsorbente CuBTC(1.9:0.13), 1592 m²/g. Lo anterior indica el efecto combinado del modulador y la temperatura de síntesis en la formación de cristales de menor tamaño que se reflejan en un aumento del área superficial. Guo *et al.* reportaron incrementos de 403 m²/g a 574 m²/g para la MOFs Dy-BTC utilizando acetato de sodio como modulador a 60°C y 72 h [16]. El cálculo del área superficial lo realizaron utilizando N₂ y aplicando el modelo BET.

Figura 18. Isotermas de adsorción-desorción con Ar a 87 K. CuBTC(1.9:0.0) y CuBTC(1.9:0.13:85)



En la Figura 19 se presentan las distribuciones de tamaño y volumen de poro de los adsorbentes CuBTC(1.9:0.0) y CuBTC(1.9:0.13:85). Comparando las distribuciones de tamaño de poro, es notable la presencia de dos picos claramente definidos correspondientes a 0,62 y 0,71 nm respectivamente. No obstante, tamaños de poro de 0,51 y 0,71 nm para el CuBTC(1.9:00) y 0,54 nm para el segundo material son observados. Aunque en menor proporción, éstos podrían indicar la heterogeneidad microporosa presente en el material explicando las distintas pendientes que exhiben las isothermas durante el llenado de los microporos a bajas presiones relativas y las distintas etapas de llenado reflejadas en la distribución de volumen de poro acumulado [36] (Ver Figura 18). Esta red compleja de microporos puede producir restricciones difusionales que limitan el acceso de las moléculas de CO₂ a los centros metálicos insaturados donde ocurre la adsorción debida a las interacciones electrostáticas y momentos cuadrupolares del Cu y el CO₂[37]. También es de resaltar que el adsorbente CuBTC(1.9:0.13:85) no manifestó ciclo de histéresis. Esto indica la conformación ordenada de la estructura con canales y tamaños de poro regulares que favorecen el transporte y el contacto de la superficie activa con la molécula de interés.

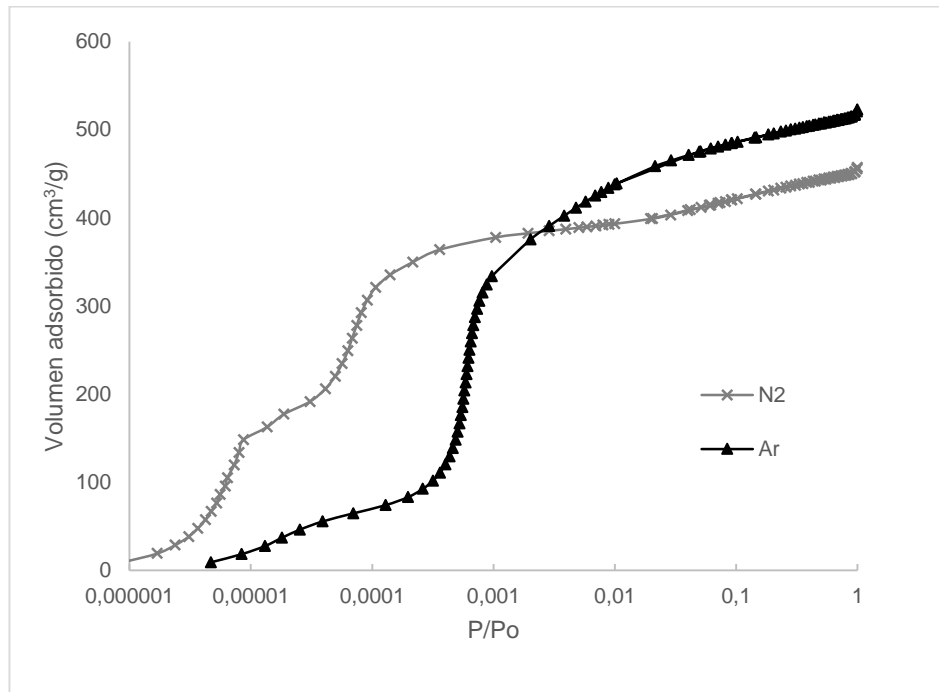
Figura 19. Distribución de tamaño y volumen de poro-NLDFT. a) CuBTC (1.9:0.0) b) CuBTC (1.9:0.13:85).



En la Figura 20 se presenta a modo de comparación la adsorción de N₂ a 77 K y Ar a 87 K sobre el adsorbente CuBTC(1.9:0.13:85). Las interacciones específicas del N₂ con los grupos funcionales de la superficie se evidenciaron en la adsorción de alrededor de un 3% en peso de N₂ a 30 °C (Ver Figura 14). Este resultado se confirma con el efecto notable en la presión de llenado de los microporos con respecto al Ar adsorbido a 87 K. La ausencia de interacciones específicas del Ar

con la superficie del adsorbente desplaza la presión de llenado de los poros y permite correlacionarla con el tamaño de poro [36].

Figura 20. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77K y Ar a 87K del adsorbente CuBTC(1.9:0.13:85).



2.5.1.5 Estabilidad térmica

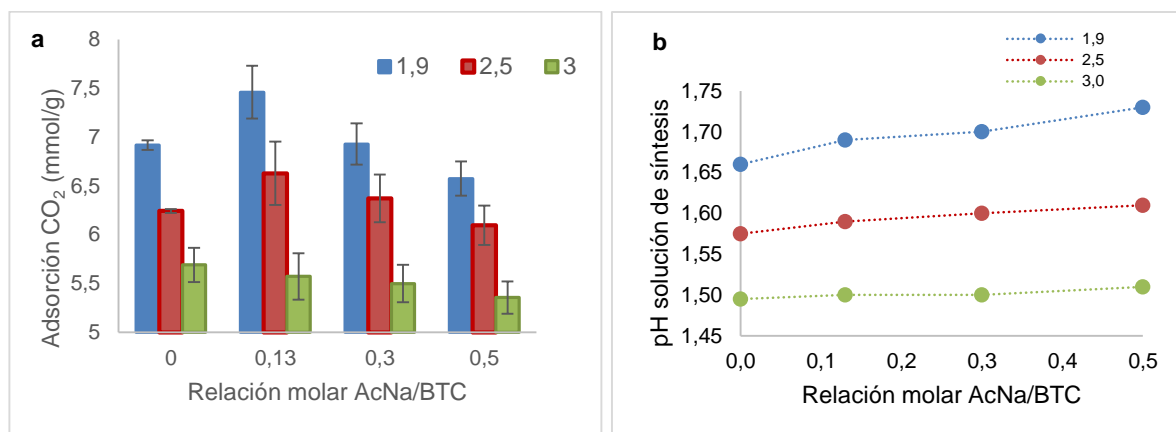
El comportamiento de las muestras fue similar a las curvas TGA/DSC presentadas anteriormente (Figura 9 del capítulo 1). La temperatura de descomposición no se afectó significativamente por la variación de las relaciones molares y la adición de acetato de sodio (Ver Anexo G).

2.5.2 Evaluación de los adsorbentes

2.5.2.1 Adsorción de CO₂

En la Figura 21 se presentan los resultados correspondientes al diseño experimental 3² y la síntesis sin la adición de acetato de sodio junto con los valores de pH de solución para cada combinación. Relaciones molares de Cu/BTC mayores a 1,9 desfavorecen la capacidad de adsorción de CO₂. Estequiométricamente la relación molar es de 1,5, pero se utiliza un exceso para asegurar la mayor coordinación posible con los iones metálicos. Biemmi *et al.* determinaron que a medida que aumenta la concentración de los precursores, cristales de mayor tamaño son obtenidos hasta que éstos se tornan irregulares y menos definidos [30]. El incremento de la relación molar Cu/BTC y la adición de acetato de sodio modificaron significativamente la morfología de los cristales, conllevando a la obtención de conglomerados no uniformes como lo muestra la micrografía (Ver Figura 16. e). Estos resultados se manifestaron en valores bajos de áreas superficiales y en consecuencia, menor superficie disponible para la adsorción de CO₂. El carácter básico del acetato de sodio ($pK_b=9,25$) facilitó la deprotonación del BTC y en consecuencia, mayor cantidad en la solución de síntesis modificó el pH como se observa en la Figura 21.b. Sin embargo, a medida que la relación molar Cu/BTC aumentó, el pH disminuyó por lo que, dependiendo del entorno ácido-base del sistema se favorece o no la obtención de adsorbentes de alto desempeño. Es posible que relaciones molares Cu/BTC altas limiten la coordinación de los iones Cu²⁺ con el ligando orgánico, debido probablemente al valor bajo de pH. Entre tanto, relaciones molares AcNa/BTC elevadas pueden conducir a la configuración de estructuras menos cristalinas como consecuencia del incremento de pH, por lo tanto, combinando y modificando simultáneamente y de forma controlada estas variables, se puede regular la velocidad de nucleación favoreciendo la obtención de adsorbentes con área superficial y capacidad de adsorción comparables con los obtenidos a temperatura y tiempo de síntesis elevados.

Figura 21. a) Capacidad de adsorción para las relaciones molares Cu/BTC de 1,9, 2,5 y 3 identificadas con las barras azules, rojas y verdes respectivamente y relaciones molares AcNa/BTC iguales a 0,13, 0,3 y 0,5. b) Valor de pH de la solución de síntesis para cada una de las combinaciones estudiadas.

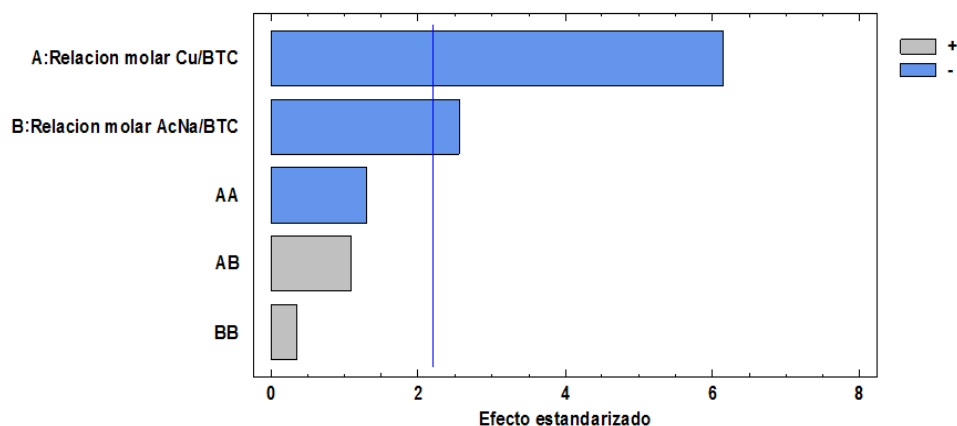


La capacidad de adsorción de CO₂ fue mayor para la relación Ac/BTC de 0,13 en los niveles 1,9 y 2,5 de relación molar Cu/BTC. Es decir, un máximo local se determinó para los niveles bajos del diseño y a las condiciones experimentales trabajadas. Esos resultados corresponden al comportamiento hallado para las áreas superficiales de los adsorbentes sintetizados (discutidos y explicados en 2.3.1.3). La capacidad de adsorción de 7,5 mmol/g es comparable con la obtenida en otras investigaciones. Es importante señalar que las condiciones de adsorción son distintas, ya que algunas fueron desarrolladas a menor temperatura y presiones superiores a una 1 atm [34, 38, 39]. En el Anexo A se muestran los resultados obtenidos de capacidad de adsorción de CO₂ en unidades de mg/g de adsorbente.

En la Figura 22, se presenta el diagrama de Pareto obtenido a partir de un análisis ANOVA con el software *Stat Graphis*. En éste, se muestra el efecto individual y combinado de los parámetros estudiados y descritos anteriormente. Los factores Cu/BTC y AcNa/BTC tienen efecto individual significativo que desfavorece la capacidad de adsorción de CO₂. El aumento en el valor de cada factor, conlleva a la síntesis de adsorbentes con bajo rendimiento hacia la captura de CO₂. La influencia del modulador en el entorno ácido-base de la solución y el truncamiento

del crecimiento de la red afecta positivamente cuando los factores Cu/BTC y AcNa/BTC fueron combinados a los niveles bajos de las relaciones molares propuestas.

Figura 22. Diagrama de Pareto estandarizada para la adsorción de CO₂.



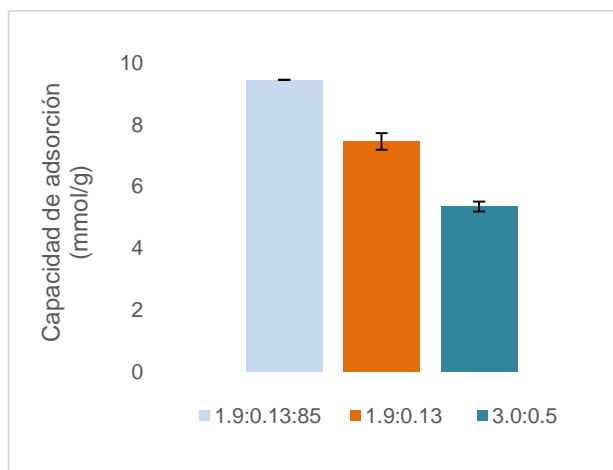
El adsorbente CuBTC (1.9:0.13), el cual presentó el mejor rendimiento hacia la captura de CO₂ con respecto a los adsorbentes obtenidos en el diseño experimental 3² fue nuevamente sintetizado bajo las mismas condiciones, pero a 85°C. La combinación de los factores Cu/BTC=1.9 y AcNa/BTC=0.13 junto con la temperatura influyeron significativamente sobre las propiedades texturales del adsorbente y su capacidad de adsorción conduciendo a la obtención de valores más altos comparado con los conseguidos para el adsorbente CuBTC (1.9:0.13). De esta manera, la combinación adecuada de parámetros de síntesis determinan las características del adsorbente y su desempeño en la adsorción de CO₂.

2.5.2.2 Ciclos de adsorción-desorción de CO₂ a 30°C

El adsorbente CuBTC(1.9:0.13:85) que obtuvo el valor más alto de área superficial, fue también evaluado y comparado con los obtenidos anteriormente. En la Figura 23 se observa un incremento significativo en la capacidad de adsorción de CO₂ del adsorbente sintetizado a 85°C. Como ya ha sido expuesto, un leve incremento en el pH (adición de AcNa) y temperaturas menores a 120 °C probablemente afectan moderadamente la velocidad de nucleación facilitando la formación ordenada de la

red y cristales más pequeños por acción del modulador. En este sentido, el efecto combinado de las relaciones molares Cu/BTC, AcNa/BTC y la temperatura se evidenció en un valor más alto del área superficial con respecto a los adsorbentes sintetizados en los diseños descritos en las secciones...1.2.1 y 1.2.2... La disminución de la temperatura generó un efecto positivo sobre el área superficial y la adsorción de CO₂. Como se planteó anteriormente, es probable que el crecimiento de la red sea notablemente sensible a pequeñas variaciones de parámetros de síntesis, lo cual podría ajustarse mediante la combinación adecuada de dichas variables. Por consiguiente, redes estructuradas, ordenadas y de alta área superficial, pueden ser obtenidas con relaciones Cu/BTC=1.9, AcNa/BTC=0.13 y 85°C.

Figura 23. Comparación de la capacidad de adsorción de CO₂ de los adsorbente CuBTC (1.9:0.13:85); CuBTC(1.9:0.13) y CuBTC(3.0:0.5).



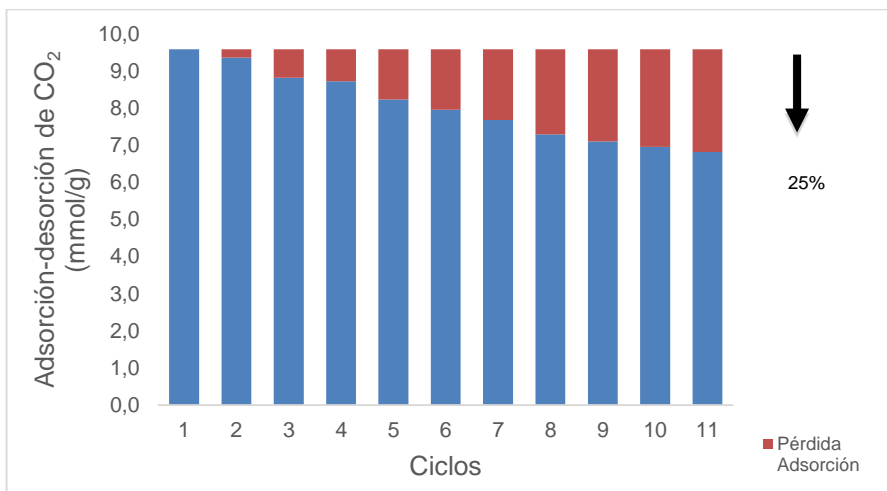
En la Tabla 8 se compara los resultados obtenidos con el de otras investigaciones. Las condiciones empleadas para determinar la capacidad de adsorción de los adsorbentes preparados cambian de un laboratorio a otro. Sin embargo, la información presentada ofrece una idea del desempeño de los materiales sintetizados.

Tabla 8. Comparación de la capacidad de adsorción de CO₂ de varios MOFs

MOFs	Condiciones	Adsorción de CO ₂ (mmol/g)	Referencias
HKUST-1	298 K/4,2 MPa	10,7	[40]
Cu-BTC (HKUST)	298 K/1,5 M Pa	12,7	[41]
Cu-BTC	318 K/5 MPa	12,8	[39]
Cu-BTC hidratado (4%)	298 K/ 0,5 MPa	15,8	[42]
Cu-BTC	273 K/0,1 MPa	11,6	[32]
Cu-BTC	273 K/0,1 MPa	9	[43]
Cu-BTC (120:1,72:24)	304 K/0,1 MPa	7,5	Este trabajo
Cu-BTC (1.9:0.13:85)	304 K/0,1 MPa	9,5	Este trabajo

Finalmente, el adsorbente que obtuvo la capacidad de adsorción de CO₂ más alta comparada con los sintetizados en el diseño experimental 3² fue evaluado en 11 ciclos consecutivos de adsorción-desorción de CO₂. En la Figura 24 se observa como progresivamente el adsorbente pierde capacidad de adsorción de CO₂ (Ver Anexo D). Es posible que las condiciones de regeneración, temperatura y tiempo de enfriamiento, afectaron la porosidad del material provocando un posible colapso de los microporos. Temperaturas altas de regeneración pueden favorecer la reducción de los iones cobre con moléculas de solvente ocluidas o presentes dentro de la red que requieren temperaturas elevadas para ser liberadas [35]. En consecuencia, menor temperatura de regeneración y rampas más lentas de enfriamiento son recomendables.

Figura 24. Ciclos de adsorción-desorción de CO₂ a 30°C del CuBTC(1.9:0.13:85).



En total, al finalizar el ciclo 11 el adsorbente perdió el 25% de su capacidad inicial, pero sigue siendo un valor comparable con los reportados en la literatura a condiciones de operación similares a las trabajadas.

2.6 CONCLUSIONES

El estudio mediante diseños experimentales permitió entender la influencia individual y combinada de los parámetros de síntesis considerados en esta investigación para la obtención del adsorbente CuBTC. De esta manera, el cambio de pH en la solución de síntesis presentó un efecto significativo sobre la morfología, textura y capacidad de adsorción de CO₂. El uso de acetato de sodio como modulador de crecimiento del cristal a bajas relaciones AcNa/BTC, cambió el pH de la solución natural y promovió la reducción de tamaño de cristales aumentando el área superficial específica y capacidad de adsorción del adsorbente. La combinación de temperaturas bajas de síntesis y el cambio de pH en la solución debido a la presencia de acetato de sodio, condujeron a la obtención de alta área superficial y capacidad de adsorción del adsorbente CuBTC.

El incremento en las relaciones molares Cu/BTC y AcNa/BTC en la síntesis de adsorbentes CuBTC conlleva a una disminución del área superficial y la capacidad de adsorción de CO₂, mientras los adsorbentes sintetizados con relaciones molares de AcNa/BTC iguales a 0,13 presentaron valores de adsorción de CO₂ más altos comparados con los niveles AcNa/BTC de 0,3 y 0,5 para la relación molar Cu/BTC de 1,9 y 2,5.

El incremento del área superficial y la capacidad de adsorción de CO₂ está asociado al efecto combinado de las relaciones molares Cu/BTC, AcNa/BTC y la temperatura de síntesis debido al aumento moderado en la velocidad de nucleación y el control de crecimiento del cristal. De esta manera, temperaturas de 85°C y relaciones molares Cu/BTC y Ac/BTC de 1,9 y 0,13 respectivamente, favorecen el incremento del área superficial y la capacidad de adsorción de CO₂ del adsorbente. Lo anterior

se reflejó en la obtención de un área de 2050 m²/g y capacidad de adsorción de 9,5 mmol de CO₂/g.

La capacidad de adsorción del adsorbente CuBTC disminuyó alrededor de un 25% cuando éste es sometido a 11 ciclos consecutivos de adsorción-desorción de CO₂ a 30 y 200°C. Es recomendable emplear temperaturas de activación menores a 200°C y rampas de calentamiento y enfriamiento menores a 5°C/min para mejorar el desempeño del adsorbente.

2.7 RECOMENDACIONES

Profundizar el estudio sobre el efecto individual y combinado del modulador de crecimiento y el incremento del pH, utilizando moduladores de carácter ácido y reguladores de pH.

Utilizar rampas de calentamiento y enfriamiento menores a 5°C/min durante el proceso de adsorción de CO₂ para evitar el colapso de la red microporosa. Además, evaluar temperaturas de activación menores a 200°C.

REFERENCIAS

- [1] V. Valtchev, L. Tosheva, Porous Nanosized Particles: Preparation, Properties, and Applications, *Chemical Reviews*, 113 (2013) 6734-6760.
- [2] S.L. James, Metal-organic frameworks, *Chemical Society Reviews*, 32 (2003) 276-288.
- [3] S.T. Meek, J.A. Greathouse, M.D. Allendorf, Metal-Organic Frameworks: A Rapidly Growing Class of Versatile Nanoporous Materials, *Advanced Materials*, 23 (2011) 249-267.
- [4] F.i. Tomislav, A.J. Patrick, M. Cristina, Environmentally-Friendly Designs and Syntheses of Metal-Organic Frameworks (MOFs), in: *Green Technologies for the Environment*, American Chemical Society, 2014, pp. 161-183.
- [5] S. Lin, Z. Song, G. Che, A. Ren, P. Li, C. Liu, J. Zhang, Adsorption behavior of metal-organic frameworks for methylene blue from aqueous solution, *Microporous and Mesoporous Materials*, 193 (2014) 27-34.
- [6] J. Yang, A. Grzech, F.M. Mulder, T.J. Dingemans, The hydrogen storage capacity of mono-substituted MOF-5 derivatives: An experimental and computational approach, *Microporous and Mesoporous Materials*, 171 (2013) 65-71.
- [7] F. Ke, Y.P. Yuan, L.G. Qiu, Y.H. Shen, A.J. Xie, J.F. Zhu, X.Y. Tian, L.D. Zhang, Facile fabrication of magnetic metal-organic framework nanocomposites for potential targeted drug delivery, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 3843-3848.
- [8] P. Sarawade, H. Tan, V. Polshettiwar, Shape- and Morphology-Controlled Sustainable Synthesis of Cu, Co, and In Metal Organic Frameworks with High CO₂ Capture Capacity, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1 (2012) 66-74.
- [9] Z. Ni, R.I. Masel, Rapid Production of Metal-Organic Frameworks via Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (2006) 12394-12395.

- [10] N.A. Khan, E. Haque, S.H. Jhung, Rapid syntheses of a metal-organic framework material $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ under microwave: a quantitative analysis of accelerated syntheses, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12 (2010) 2625-2631.
- [11] M.H. Pham, G.T. Vuong, F.G. Fontaine, T.O. Do, Rational Synthesis of Metal–Organic Framework Nanocubes and Nanosheets Using Selective Modulators and Their Morphology-Dependent Gas-Sorption Properties, *Crystal Growth & Design*, 12 (2012) 3091-3095.
- [12] D. Zacher, R. Nayuk, R. Schweins, R.A. Fischer, K. Huber, Monitoring the Coordination Modulator Shell at MOF Nanocrystals, *Crystal Growth & Design*, 14 (2014) 4859-4863.
- [13] S. Hermes, T. Witte, T. Hikov, D. Zacher, S. Bahnmüller, G. Langstein, K. Huber, R.A. Fischer, Trapping Metal-Organic Framework Nanocrystals: An in-Situ Time-Resolved Light Scattering Study on the Crystal Growth of MOF-5 in Solution, *Journal of the American Chemical Society*, 129 (2007) 5324-5325.
- [14] H.R. N.A Li-yan, NING Gui-ling, OU Xiao-xia, Nano/Micro HKUST-1 Fabricated by Coordination Modulation Method at Room Temperature, *CHEMICAL RESEARCH IN CHINESE UNIVERSITIES*, 28 (2012) 555-558.
- [15] J.M. Yang, Q. Liu, Y.S. Kang, W.Y. Sun, Controlled growth and gas sorption properties of IRMOF-3 nano/microcrystals, *Dalton Transactions*, 43 (2014) 16707-16712.
- [16] H. Guo, Y. Zhu, S. Wang, S. Su, L. Zhou, H. Zhang, Combining Coordination Modulation with Acid–Base Adjustment for the Control over Size of Metal–Organic Frameworks, *Chemistry of Materials*, 24 (2011) 444-450.
- [17] F. Raganati, V. Gargiulo, P. Ammendola, M. Alfe, R. Chirone, CO_2 capture performance of HKUST-1 in a sound assisted fluidized bed, *Chemical Engineering Journal*, 239 (2014) 75-86.
- [18] A. Sayari, Y. Belmabkhout, R. Serna-Guerrero, Flue gas treatment via CO_2 adsorption, *Chemical Engineering Journal*, 171 (2011) 760-774.
- [19] J.L. Chun-Mei Lu, Kefeng Xiao, Andrew T. Harris, Microwave enhanced synthesis of MOF-5 and its CO_2 capture ability at moderate temperatures across

multiple capture and release cycles, *Chemical Engineering Journal*, 156 (2010) 465-470.

[20] K. Schlichte, T. Kratzke, S. Kaskel, Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, *Microporous and Mesoporous Materials*, 73 (2004) 81-88.

[21] M. Hartmann, S. Kunz, D. Himsl, O. Tangermann, S. Ernst, A. Wagener, Adsorptive Separation of Isobutene and Isobutane on $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, *Langmuir*, 24 (2008) 8634-8642.

[22] J.B. Condon, *Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory*, Elsevier, 2006.

[23] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), in: *Pure and Applied Chemistry*, 1985, pp. 603.

[24] J. Jeromenok, J. Weber, Restricted Access: On the Nature of Adsorption/Desorption Hysteresis in Amorphous, Microporous Polymeric Materials, *Langmuir*, 29 (2013) 12982-12989.

[25] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, Is the BET equation applicable to microporous adsorbents?, in: F.R.R.J.R. P.L. Llewellyn, N. Seaton (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2007, pp. 49-56.

[26] R. Cimino, K.A. Cychosz, M. Thommes, A.V. Neimark, Experimental and theoretical studies of scanning adsorption-desorption isotherms, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 437 (2013) 76-89.

[27] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, Metal-organic frameworks: a new class of porous materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, 73 (2004) 3-14.

[28] G. Férey, Chapter 10 Hybrid porous solids, in: H.v.B.A.C. Jiří Čejka, S. Ferdi (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2007, pp. 327-374.

[29] G. Férey, Metal-organic frameworks: the young child of the porous solids family, in: Z.G.J.C. Ruren Xu, Y. Wenfu (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2007, pp. 66-84.

- [30] E. Biemmi, S. Christian, N. Stock, T. Bein, High-throughput screening of synthesis parameters in the formation of the metal-organic frameworks MOF-5 and HKUST-1, *Microporous and Mesoporous Materials*, 117 (2009) 111-117.
- [31] S. Najafi Nobar, S. Farooq, Experimental and modeling study of adsorption and diffusion of gases in Cu-BTC, *Chemical Engineering Science*, 84 (2012) 801-813.
- [32] X. Yan, S. Komarneni, Z. Zhang, Z. Yan, Extremely enhanced CO₂ uptake by HKUST-1 metal-organic framework via a simple chemical treatment, *Microporous and Mesoporous Materials*, 183 (2014) 69-73.
- [33] S. Loera-Serna, M.A. Oliver-Tolentino, M. de Lourdes López-Núñez, A. Santana-Cruz, A. Guzmán-Vargas, R. Cabrera-Sierra, H.I. Beltrán, J. Flores, Electrochemical behavior of [Cu₃(BTC)₂] metal-organic framework: The effect of the method of synthesis, *Journal of Alloys and Compounds*, 540 (2012) 113-120.
- [34] J. Xie, N. Yan, Z. Qu, S. Yang, Synthesis, characterization and experimental investigation of Cu-BTC as CO₂ adsorbent from flue gas, *Journal of Environmental Sciences*, 24 (2012) 640-644.
- [35] J. Liu, J.T. Culp, S. Natesakhawat, B.C. Bockrath, B. Zande, S.G. Sankar, G. Garberoglio, J.K. Johnson, Experimental and Theoretical Studies of Gas Adsorption in Cu₃(BTC)₂: An Effective Activation Procedure, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 9305-9313.
- [36] M. Thommes, K. Cychosz, Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges, *Adsorption*, 20 (2014) 233-250.
- [37] C. Zhou, L. Cao, S. Wei, Q. Zhang, L. Chen, A first principles study of gas adsorption on charged CuBTC, *Computational and Theoretical Chemistry*, 976 (2011) 153-160.
- [38] Z. Liang, M. Marshall, A.L. Chaffee, Comparison of Cu-BTC and zeolite 13X for adsorbent based CO₂ separation, *Energy Procedia*, 1 (2009) 1265-1271.
- [39] P. Chowdhury, S. Mekala, F. Dreisbach, S. Gumma, Adsorption of CO, CO₂ and CH₄ on Cu-BTC and MIL-101 metal organic frameworks: Effect of open metal sites and adsorbate polarity, *Microporous and Mesoporous Materials*, 152 (2012) 246-252.

- [40] A.R. Millward, O.M. Yaghi, Metal–Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 17998-17999.
- [41] J. Zhang, P.A. Webley, P. Xiao, Effect of process parameters on power requirements of vacuum swing adsorption technology for CO₂ capture from flue gas, *Energy Conversion and Management*, 49 (2008) 346-356.
- [42] A.O. Yazaydin, A.I. Benin, S.A. Faheem, P. Jakubczak, J.J. Low, R.R. Willis, R.Q. Snurr, Enhanced CO₂ Adsorption in Metal-Organic Frameworks via Occupation of Open-Metal Sites by Coordinated Water Molecules, *Chemistry of Materials*, 21 (2009) 1425-1430.
- [43] J. Kim, S.H. Kim, S.T. Yang, W.S. Ahn, Bench-scale preparation of Cu₃(BTC)₂ by ethanol reflux: Synthesis optimization and adsorption/catalytic applications, *Microporous and Mesoporous Materials*, 161 (2012) 48-55.

BIBLIOGRAFÍA

- A. Sayari, Y. Belmabkhout, R. Serna-Guerrero, Flue gas treatment via CO₂ adsorption, *Chemical Engineering Journal*, 171 (2011) 760-774.
- A.O.z.r. Yazaydin, A.I. Benin, S.A. Faheem, P. Jakubczak, J.J. Low, R.R. Willis, R.Q. Snurr, Enhanced CO₂ Adsorption in Metal-Organic Frameworks via Occupation of Open-Metal Sites by Coordinated Water Molecules, *Chemistry of Materials*, 21 (2009) 1425-1430.
- A.R. Millward, O.M. Yaghi, Metal-Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 17998-17999.
- B. Beverskog, I. Puigdomenech, Revised Pourbaix Diagrams for Copper at 25 to 300°C, *Journal of The Electrochemical Society*, 144 (1997) 3476-3483.
- C. Zhou, L. Cao, S. Wei, Q. Zhang, L. Chen, A first principles study of gas adsorption on charged CuBTC, *Computational and Theoretical Chemistry*, 976 (2011) 153-160.
- C.M. Lu, J. Liu, K. Xiao, A.T. Harris, Microwave enhanced synthesis of MOF-5 and its CO₂ capture ability at moderate temperatures across multiple capture and release cycles, *Chemical Engineering Journal*, 156 (2010) 465-470.
- D. Zacher, R. Nayuk, R. Schweins, R.A. Fischer, K. Huber, Monitoring the Coordination Modulator Shell at MOF Nanocrystals, *Crystal Growth & Design*, 14 (2014) 4859-4863.
- D.J. Tranchemontagne, J.R. Hunt, O.M. Yaghi, Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0, *Tetrahedron*, 64 (2008) 8553-8557.
- D.M. D'Alessandro, B. Smit, J.R. Long, Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials, *Angewandte Chemie International Edition*, 49 (2010) 6058-6082.

E. Biemmi, S. Christian, N. Stock, T. Bein, High-throughput screening of synthesis parameters in the formation of the metal-organic frameworks MOF-5 and HKUST-1, *Microporous and Mesoporous Materials*, 117 (2009) 111-117.

F. Ke, Y.P. Yuan, L.G. Qiu, Y.H. Shen, A.J. Xie, J.F. Zhu, X.Y. Tian, L.D. Zhang, Facile fabrication of magnetic metal-organic framework nanocomposites for potential targeted drug delivery, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 3843-3848.

F. Raganati, V. Gargiulo, P. Ammendola, M. Alfe, R. Chirone, CO₂ capture performance of HKUST-1 in a sound assisted fluidized bed, *Chemical Engineering Journal*, 239 (2014) 75-86.

F.i. Tomislav, A.J. Patrick, M. Cristina, Environmentally-Friendly Designs and Syntheses of Metal-Organic Frameworks (MOFs), in: *Green Technologies for the Environment*, American Chemical Society, 2014, pp. 161-183.

F.N. Ridha, Y. Yang, P.A. Webley, Adsorption characteristics of a fully exchanged potassium chabazite zeolite prepared from decomposition of zeolite Y, *Microporous and Mesoporous Materials*, 117 (2009) 497-507.

G. Férey, Chapter 10 Hybrid porous solids, in: H.v.B.A.C. Jiří Čejka, S. Ferdi (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2007, pp. 327-374.

G. Férey, Metal-organic frameworks: the young child of the porous solids family, in: Z.G.J.C. Ruren Xu, Y. Wenfu (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2007, pp. 66-84.

H. Guo, Y. Zhu, S. Wang, S. Su, L. Zhou, H. Zhang, Combining Coordination Modulation with Acid-Base Adjustment for the Control over Size of Metal-Organic Frameworks, *Chemistry of Materials*, 24 (2011) 444-450.

H.R. NA Li-yan, NING Gui-ling, OU Xiao-xia, Nano/Micro HKUST-1 Fabricated by Coordination Modulation Method at Room Temperature, *CHEMICAL RESEARCH IN CHINESE UNIVERSITIES*, 28 (2012) 555-558.

H.Y. Cho, D.A. Yang, J. Kim, S.-Y. Jeong, W.-S. Ahn, CO₂ adsorption and catalytic application of Co-MOF-74 synthesized by microwave heating, *Catalysis Today*, 185 (2012) 35-40.

J. Jeromenok, J. Weber, Restricted Access: On the Nature of Adsorption/Desorption Hysteresis in Amorphous, Microporous Polymeric Materials, *Langmuir*, 29 (2013) 12982-12989.

J. Kim, S.H. Kim, S.T. Yang, W.S. Ahn, Bench-scale preparation of Cu₃(BTC)₂ by ethanol reflux: Synthesis optimization and adsorption/catalytic applications, *Microporous and Mesoporous Materials*, 161 (2012) 48-55.

J. Landers, G.Y. Gor, A.V. Neimark, Density functional theory methods for characterization of porous materials, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 437 (2013) 3-32.

J. Liu, J.T. Culp, S. Natesakhawat, B.C. Bockrath, B. Zande, S.G. Sankar, G. Garberoglio, J.K. Johnson, Experimental and Theoretical Studies of Gas Adsorption in Cu₃(BTC)₂: An Effective Activation Procedure, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 9305-9313.

J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K.S.W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Elsevier Science, 2013.

J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, Is the BET equation applicable to microporous adsorbents?, in: F.R.R.J.R. P.L. Llewellyn, N. Seaton (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2007, pp. 49-56.

J. Xie, N. Yan, Z. Qu, S. Yang, Synthesis, characterization and experimental investigation of Cu-BTC as CO₂ adsorbent from flue gas, *Journal of Environmental Sciences*, 24 (2012) 640-644.

J. Yang, A. Grzech, F.M. Mulder, T.J. Dingemans, The hydrogen storage capacity of mono-substituted MOF-5 derivatives: An experimental and computational approach, *Microporous and Mesoporous Materials*, 171 (2013) 65-71.

J. Yang, Q. Yu, Q. Zhao, J. Liang, J. Dong, J. Li, Adsorption CO₂, CH₄ and N₂ on two different spacing flexible layer MOFs, *Microporous and Mesoporous Materials*, 161 (2012) 154-159.

J. Zhang, P.A. Webley, P. Xiao, Effect of process parameters on power requirements of vacuum swing adsorption technology for CO₂ capture from flue gas, *Energy Conversion and Management*, 49 (2008) 346-356.

J.B. Condon, *Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory*, Elsevier, 2006.

J.L. Chun-Mei Lu, Kefeng Xiao, Andrew T. Harris, Microwave enhanced synthesis of MOF-5 and its CO₂ capture ability at moderate temperatures across multiple capture and release cycles, *Chemical Engineering Journal*, 156 (2010) 465-470.

J.L. Qiang Wang, Ziyi Zhong* and Armando Borgna, CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends, *Energy Environ Sci*, 4 (2011) 13.

J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, Metal–organic frameworks: a new class of porous materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, 73 (2004) 3-14.

J.M. Yang, Q. Liu, Y.S. Kang, W.Y. Sun, Controlled growth and gas sorption properties of IRMOF-3 nano/microcrystals, *Dalton Transactions*, 43 (2014) 16707-16712.

J.R. Karra, B.E. Grabicka, Y.G. Huang, K.S. Walton, Adsorption study of CO₂, CH₄, N₂, and H₂O on an interwoven copper carboxylate metal–organic framework (MOF-14), *Journal of Colloid and Interface Science*, 392 (2013) 331-336.

J.R. Li, Y. Ma, M.C. McCarthy, J. Sculley, J. Yu, H.-K. Jeong, P.B. Balbuena, H.-C. Zhou, Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks, *Coordination Chemistry Reviews*, 255 (2011) 1791-1823.

J.S. Choi, W.J. Son, J. Kim, W.S. Ahn, Metal-organic framework MOF-5 prepared by microwave heating: Factors to be considered, *Microporous and Mesoporous Materials*, 116 (2008) 727-731.

K. Schlichte, T. Kratzke, S. Kaskel, Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, *Microporous and Mesoporous Materials*, 73 (2004) 81-88.

K.D. Hammond, W.C. Conner Jr, Chapter One - Analysis of Catalyst Surface Structure by Physical Sorption, in: C.G. Bruce, C.J. Friederike (Eds.) *Advances in Catalysis*, Academic Press, 2013, pp. 1-101.

K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), in: *Pure and Applied Chemistry*, 1985, pp. 603.

L. Huang, H. Wang, J. Chen, Z. Wang, J. Sun, D. Zhao, Y. Yan, Synthesis, morphology control, and properties of porous metal-organic coordination polymers, *Microporous and Mesoporous Materials*, 58 (2003) 105-114.

L. Li, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, A review of research progress on CO_2 capture, storage, and utilization in Chinese Academy of Sciences, *Fuel*.

M. Feyand, A. Hübner, A. Rothkirch, D.S. Wragg, N. Stock, Copper Phosphonatoethanesulfonates: Temperature Dependent in Situ Energy Dispersive X-ray Diffraction Study and Influence of the pH on the Crystal Structures, *Inorganic Chemistry*, 51 (2012) 12540-12547.

M. Hartmann, S. Kunz, D. Himsl, O. Tangermann, S. Ernst, A. Wagener, Adsorptive Separation of Isobutene and Isobutane on $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, *Langmuir*, 24 (2008) 8634-8642.

M. Thommes, K. Cychosz, Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges, *Adsorption*, 20 (2014) 233-250.

M. Thommes, Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials, *Chemie Ingenieur Technik*, 82 (2010) 1059-1073.

M.G.B. Ki Bong Lee, Hugo S. Caram and Shivaji Sircar Reversible Chemisorbents for Carbon Dioxide and Their Potential Applications, *Ind. Eng. Chem. Res*, 47 (2008) 14.

M.H. Pham, G.T. Vuong, F.G. Fontaine, T.O. Do, Rational Synthesis of Metal-Organic Framework Nanocubes and Nanosheets Using Selective Modulators and Their Morphology-Dependent Gas-Sorption Properties, *Crystal Growth & Design*, 12 (2012) 3091-3095.

M.K. Mondal, H.K. Balsora, P. Varshney, Progress and trends in CO_2 capture/separation technologies: A review, *Energy*, 46 (2012) 431-441.

M.S.S. Ranjani V. Siriwardane, Edward P. Fisher, and James A. Poston, Adsorption of CO_2 on Molecular Sieves and Activated Carbon, *Energy Fuels*, 15 (2001) 6.

N. Stock, S. Biswas, Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites, *Chemical Reviews*, 112 (2011) 933-969.

N. Stock, S. Biswas, Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites, *Chemical Reviews*, 112 (2012) 933-969.

N.A. Khan, E. Haque, S.H. Jhung, Rapid syntheses of a metal-organic framework material $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ under microwave: a quantitative analysis of accelerated syntheses, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12 (2010) 2625-2631.

N.A. Khan, Z. Hasan, S.H. Jhung, Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review, *Journal of Hazardous Materials*, 244–245 (2013) 444-456.

P. Chowdhury, C. Bikkina, D. Meister, F. Dreisbach, S. Gumma, Comparison of adsorption isotherms on Cu-BTC metal organic frameworks synthesized from different routes, *Microporous and Mesoporous Materials*, 117 (2009) 406-413.

P. Chowdhury, S. Mekala, F. Dreisbach, S. Gumma, Adsorption of CO , CO_2 and CH_4 on Cu-BTC and MIL-101 metal organic frameworks: Effect of open metal sites and adsorbate polarity, *Microporous and Mesoporous Materials*, 152 (2012) 246-252.

P. Sarawade, H. Tan, V. Polshettiwar, Shape- and Morphology-Controlled Sustainable Synthesis of Cu, Co, and In Metal Organic Frameworks with High CO_2 Capture Capacity, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1 (2012) 66-74.

R. Cimino, K.A. Cychoz, M. Thommes, A.V. Neimark, Experimental and theoretical studies of scanning adsorption–desorption isotherms, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 437 (2013) 76-89.

R. Senthil Kumar, S. Senthil Kumar, M. Anbu Kulandainathan, Efficient electrosynthesis of highly active $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ -MOF and its catalytic application to chemical reduction, *Microporous and Mesoporous Materials*, 168 (2013) 57-64.

R.A. Sarmiento-Perez, L.M. Rodriguez-Albelo, A. Gomez, M. Autie-Perez, D.W. Lewis, A.R. Ruiz-Salvador, Surprising role of the BDC organic ligand in the adsorption of CO_2 by MOF-5, *Microporous and Mesoporous Materials*, 163 (2012) 186-191.

- R.N. Colvile, E.J. Hutchinson, J.S. Mindell, R.F. Warren, The transport sector as a source of air pollution, *Atmospheric Environment*, 35 (2001) 1537-1565.
- S. Calero, J.J. Gutiérrez-Sevillano, E. García-Pérez, Effect of the molecular interactions on the separation of nonpolar mixtures using Cu-BTC metal–organic framework, *Microporous and Mesoporous Materials*, 165 (2013) 79-83.
- S. Han, Y. Huang, T. Watanabe, S. Nair, K.S. Walton, D.S. Sholl, J. Carson Meredith, MOF stability and gas adsorption as a function of exposure to water, humid air, SO₂, and NO₂, *Microporous and Mesoporous Materials*, 173 (2013) 86-91.
- S. Hermes, T. Witte, T. Hikov, D. Zacher, S. Bahnmüller, G. Langstein, K. Huber, R.A. Fischer, Trapping Metal-Organic Framework Nanocrystals: An in-Situ Time-Resolved Light Scattering Study on the Crystal Growth of MOF-5 in Solution, *Journal of the American Chemical Society*, 129 (2007) 5324-5325.
- S. Lin, Z. Song, G. Che, A. Ren, P. Li, C. Liu, J. Zhang, Adsorption behavior of metal–organic frameworks for methylene blue from aqueous solution, *Microporous and Mesoporous Materials*, 193 (2014) 27-34.
- S. Loera-Serna, M.A. Oliver-Tolentino, M. de Lourdes López-Núñez, A. Santana-Cruz, A. Guzmán-Vargas, R. Cabrera-Sierra, H.I. Beltrán, J. Flores, Electrochemical behavior of [Cu₃(BTC)₂] metal–organic framework: The effect of the method of synthesis, *Journal of Alloys and Compounds*, 540 (2012) 113-120.
- S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer Netherlands, 2012.
- S. Najafi Nobar, S. Farooq, Experimental and modeling study of adsorption and diffusion of gases in Cu-BTC, *Chemical Engineering Science*, 84 (2012) 801-813.

S.C. Jinping Li, Qiang Zhao, Peipei Long, Jinxiang Dong, Synthesis and hydrogen-storage behavior of metal–organic framework MOF-5, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 1377-1382.

S.K. Henninger, F.P. Schmidt, H.M. Henning, Water adsorption characteristics of novel materials for heat transformation applications, *Applied Thermal Engineering*, 30 (2010) 1692-1702.

S.L. James, Metal-organic frameworks, *Chemical Society Reviews*, 32 (2003) 276-288.

S.S.Y. Chui, S.M.F. Lo, J.P.H. Charmant, A.G. Orpen, I.D. Williams, A Chemically Functionalizable Nanoporous Material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$, *Science*, 283 (1999) 1148-1150.

S.T. Meek, J.A. Greathouse, M.D. Allendorf, Metal-Organic Frameworks: A Rapidly Growing Class of Versatile Nanoporous Materials, *Advanced Materials*, 23 (2011) 249-267.

T. Devic, C. Serre, Chapter 4 - Porous Metal Organic Frameworks: From Synthesis to Applications, in: V. Valentin, M. Svetlana, S.M. Michael TsapatsisA2 - Valentin Valtchev, T. Michael (Eds.) *Ordered Porous Solids*, Elsevier, Amsterdam, 2009, pp. 77-99.

V. Valtchev, L. Tosheva, Porous Nanosized Particles: Preparation, Properties, and Applications, *Chemical Reviews*, 113 (2013) 6734-6760.

W.E. Council, *World Energy Resources*, in, 2013.

X. Yan, S. Komarneni, Z. Zhang, Z. Yan, Extremely enhanced CO_2 uptake by HKUST-1 metal–organic framework via a simple chemical treatment, *Microporous and Mesoporous Materials*, 183 (2014) 69-73.

Y. Cao, Y. Zhao, F. Song, Q. Zhong, Alkali metal cation doping of metal-organic framework for enhancing carbon dioxide adsorption capacity, *Journal of Energy Chemistry*, 23 (2014) 468-474.

Y. Cui, B. Chen, G. Qian, Lanthanide metal-organic frameworks for luminescent sensing and light-emitting applications, *Coordination Chemistry Reviews*, 273–274 (2014) 76-86.

Y.W. Ioana Fechete, Jacques C. Védrine, The past, present and future of heterogeneous catalysis, *Catalysis Today*, 189 (2012) 25.

Z. Liang, M. Marshall, A.L. Chaffee, Comparison of Cu-BTC and zeolite 13X for adsorbent based CO₂ separation, *Energy Procedia*, 1 (2009) 1265-1271.

Z. Ni, R.I. Masel, Rapid Production of Metal–Organic Frameworks via Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (2006) 12394-12395.

ANEXOS

Anexo A. Capacidad de adsorción de CO₂ en mg/g de los adsorbentes CuBTC

Figura A1. Capacidad de adsorción en mg/g para las relaciones molares Cu/BTC (1,9, 2,5 y 3 identificadas con las barras puntos azules, rojas y verdes respectivamente) y AcNa/BTC (0,13, 0,3 y 0,5).

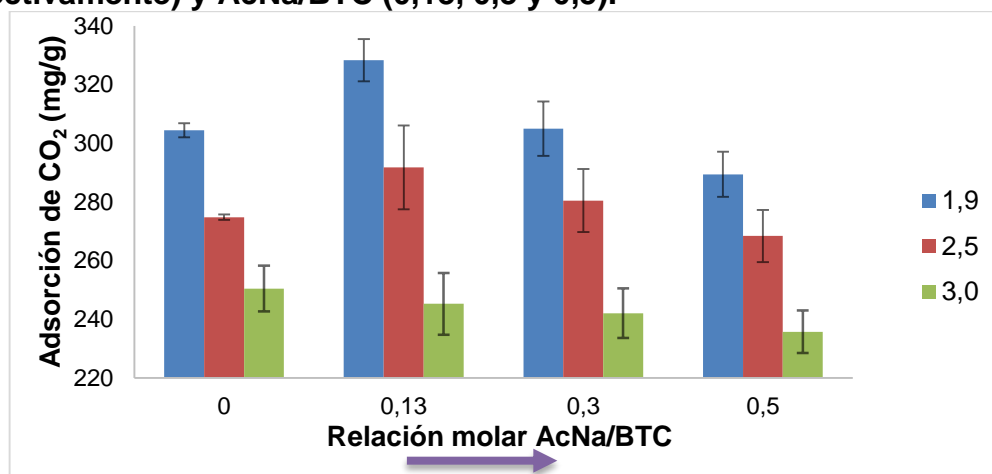
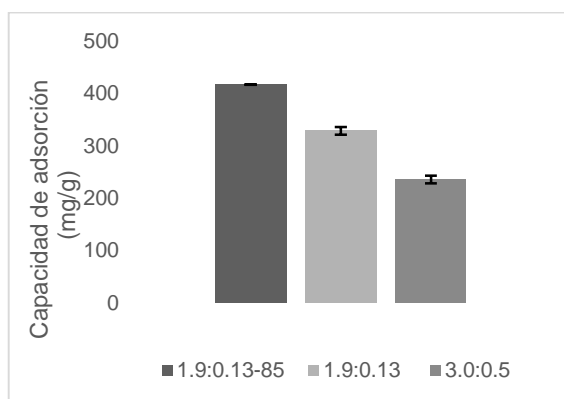
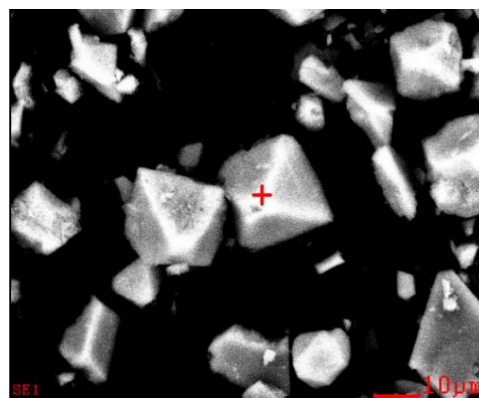
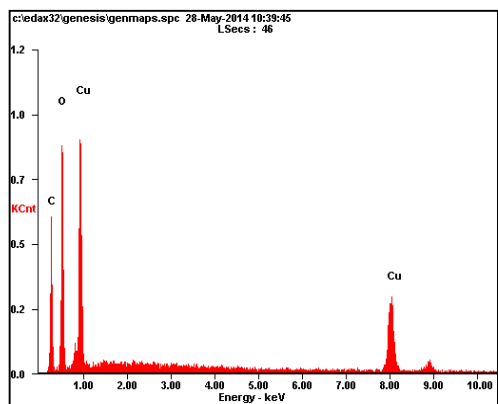


Figura A2. Comparación de la capacidad de adsorción en de CO₂ mg/g de los adsorbente CuBTC(1.9:0.13:85); CuBTC(1.9:0.13) y CuBTC(3.0:0.5)

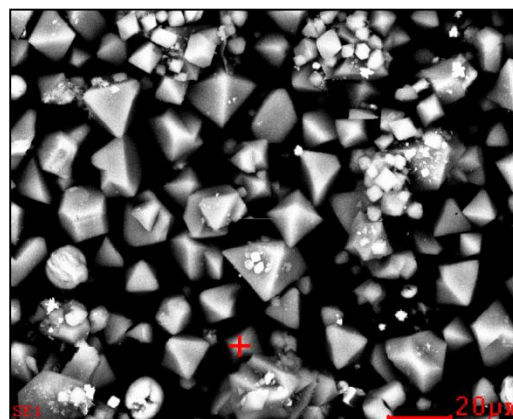
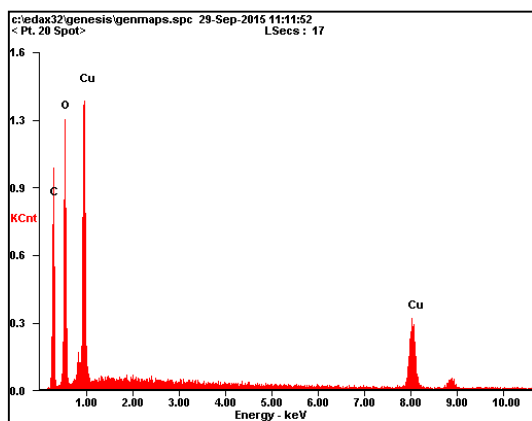


Anexo B. Micrografías y análisis EDS de los adsorbentes CuBTC

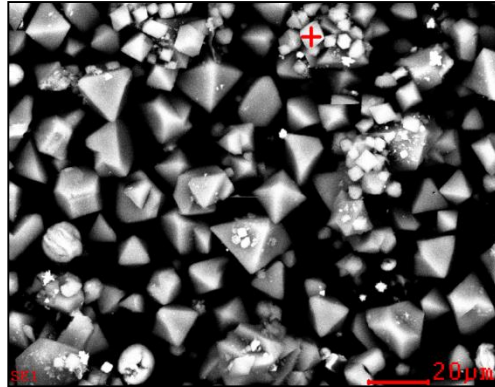
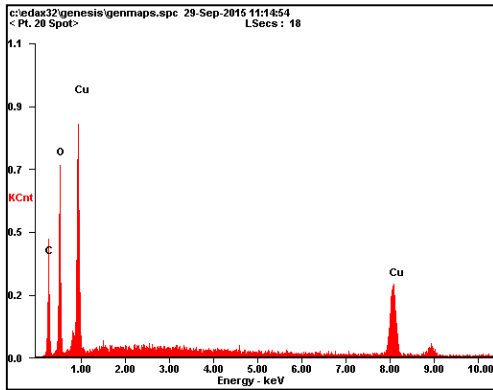
Figura B1. Micrografía y análisis EDS del adsorbente (120:1,72:24)



Elemento	Wt%	At%
CK	30.63	51.01
OK	29.03	36.29
CuK	40.34	12.70
Matrix	Correction	ZAF

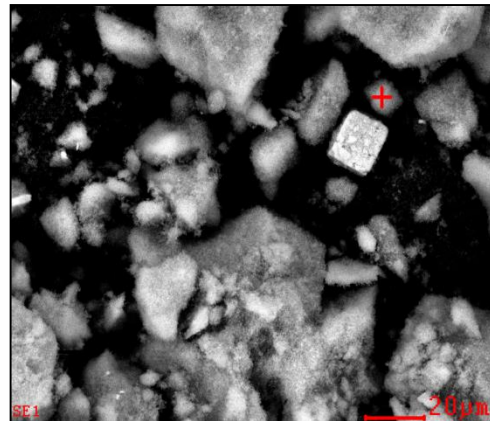
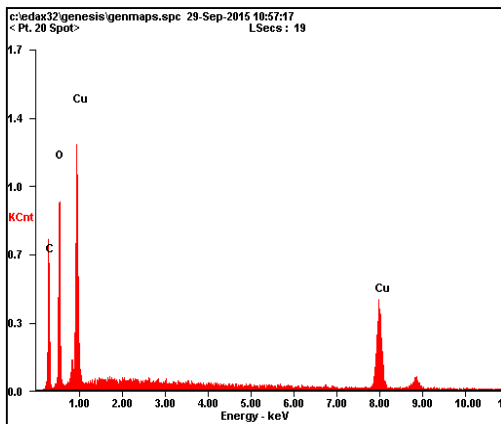


Elemento	Wt%	At%
CK	38.73	62.33
OK	21.06	25.44
CuK	40.21	12.23
Matrix	Correction	ZAF

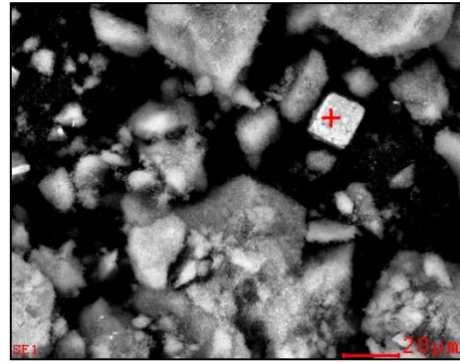
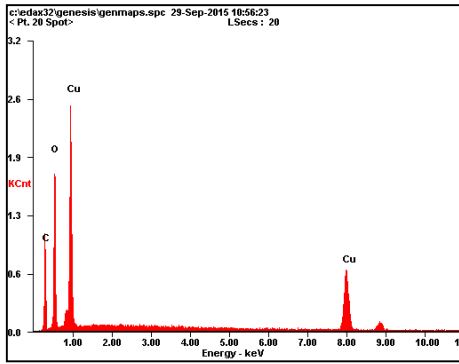


Elemento	Wt%	At%
CK	28.36	50.21
OK	25.97	34.51
CuK	45.67	15.28
Matrix	Correction	ZAF

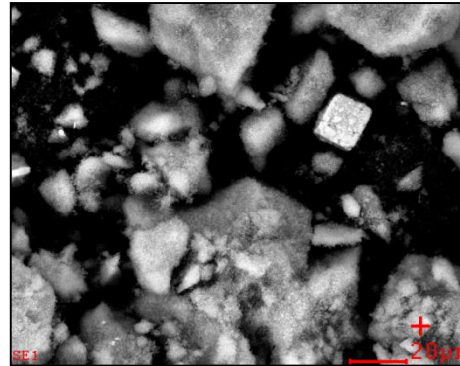
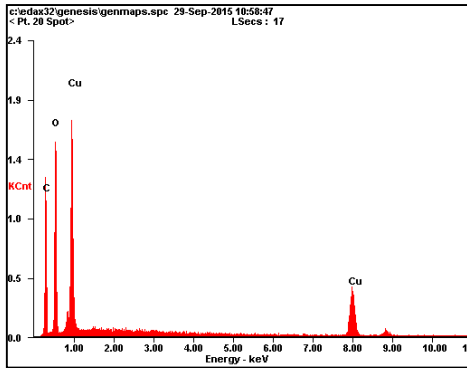
Figura B2. Micrografía y análisis EDS del adsorbente (85:12:24)



Elemento	Wt%	At%
CK	30.15	52.43
OK	25.20	32.90
CuK	44.64	14.67
Matrix	Correction	ZAF

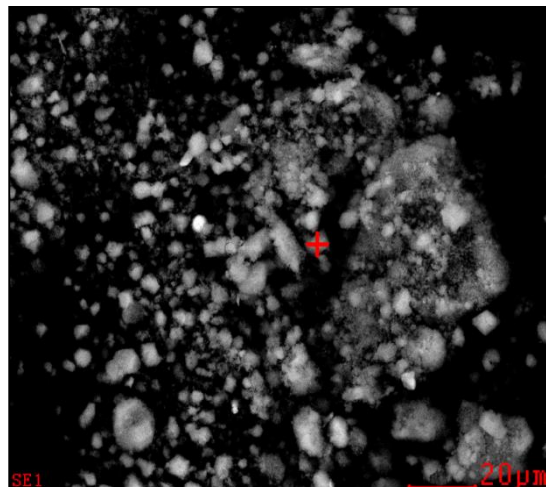
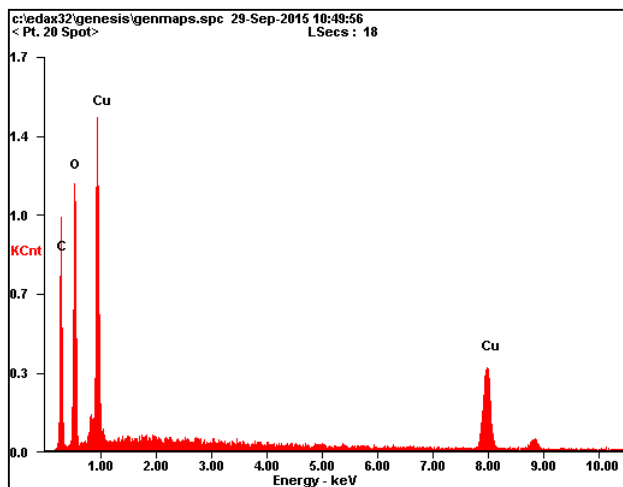


Elemento	Wt%	At%
CK	28.36	50.21
OK	25.97	34.51
CuK	45.67	15.28
Matrix	Correction	ZAF

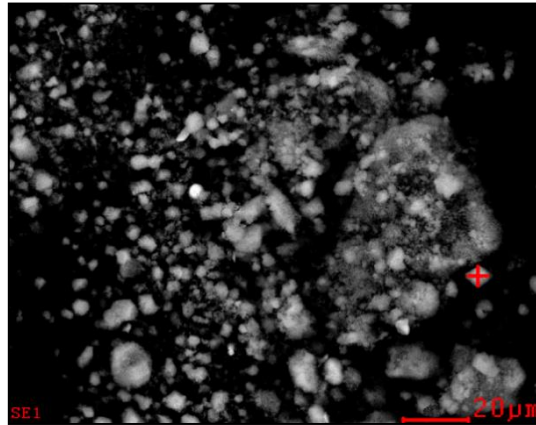
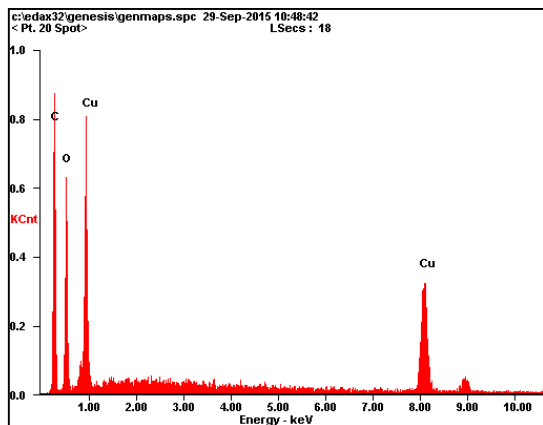


Elemento	Wt%	At%
CK	35.47	53.95
OK	32.20	36.76
CuK	32.33	09.29
Matrix	Correction	ZAF

Figura B3. Micrografía y análisis EDS del adsorbente (1.9:0.5)

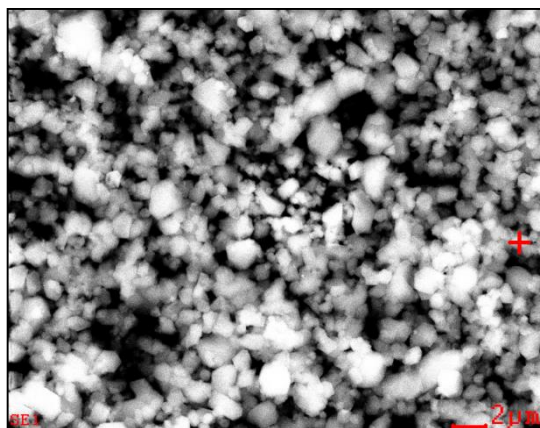
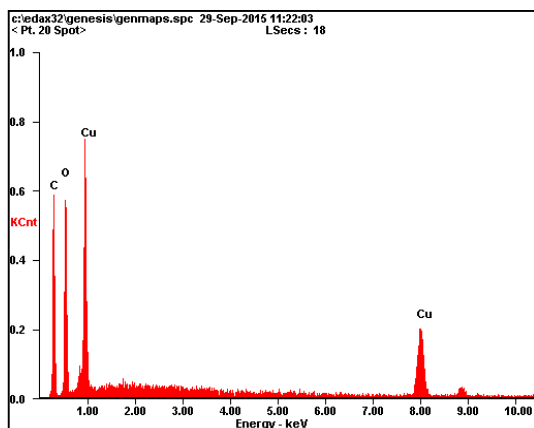


Elemento	Wt%	At%
CK	34.07	54.68
OK	28.08	33.83
CuK	37.85	11.48
Matrix	Correction	ZAF

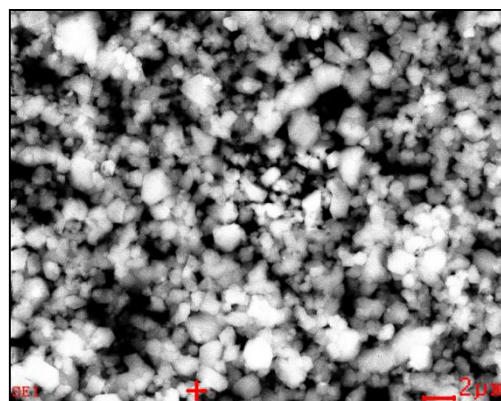
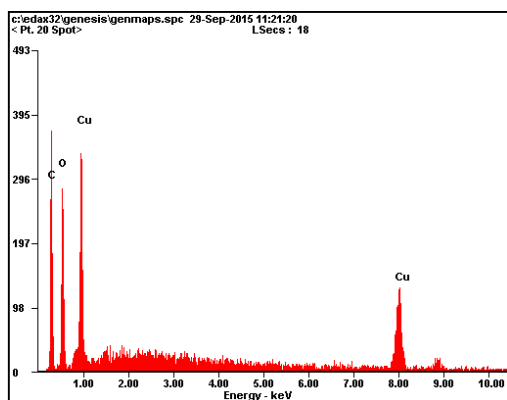


Elemento	Wt%	At%
CK	38.73	62.33
OK	21.06	25.44
CuK	40.21	12.23
Matrix	Correction	ZAF

Figura B4. Micrografía y análisis EDS del adsorbente (1.9:0.13-85°C)



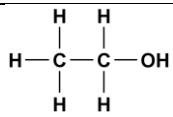
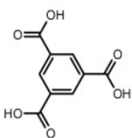
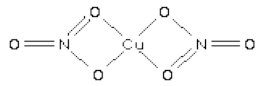
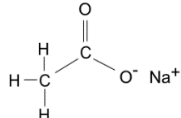
Elemento	Wt%	At%
CK	37.60	58.63
OK	26.23	30.71
CuK	36.16	10.66
Matrix	Correction	ZAF



Elemento	Wt%	At%
CK	38.21	60.52
OK	23.58	28.04
CuK	38.21	11.44
Matrix	Correction	ZAF

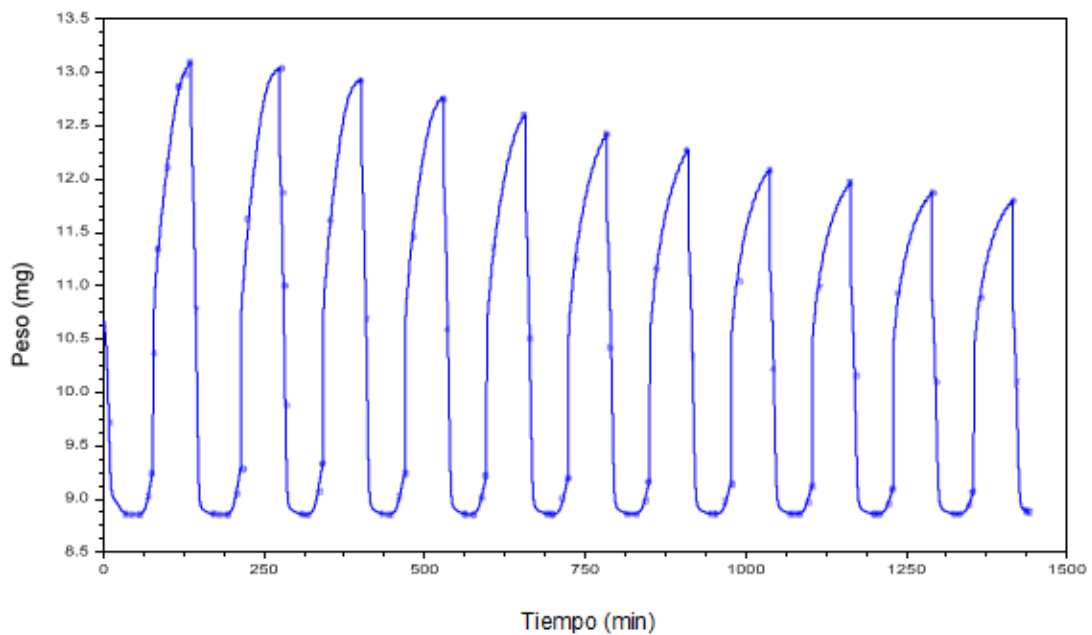
Anexo C. Reactivos

Tabla C1. Reactivos utilizados en la síntesis de los adsorbentes.

Reactivo	Formula química	Pureza	Proveedor
Etanol	 C_2H_6O		Merck
Ácido trimésico (BTC)	 $C_9H_6O_6$	95%	Aldrich Chemistry
Nitrato de cobre (Cu)	 $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$	98.9%	Baker analyzed reagent
Acetato de sodio anhidro (AcNa)	 CH_3COONa	99%	Carlo Erba
Agua desionizada	H_2O		Laboratorio de micología UIS.

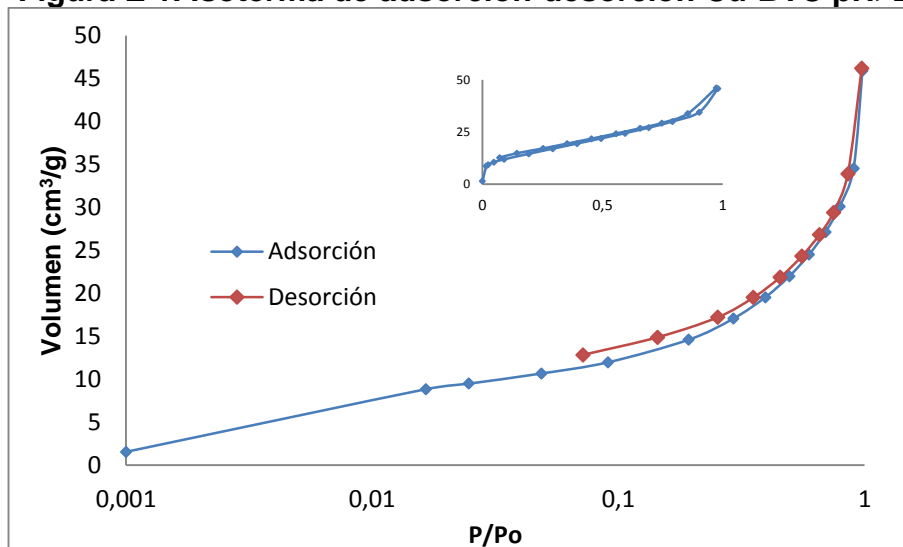
Anexo D. Ciclos de adsorción-desorción de CO₂

Figura D1. Ciclos de adsorción-desorción de CO₂ a 30 °C del CuBTC (1.9:0.13-85)



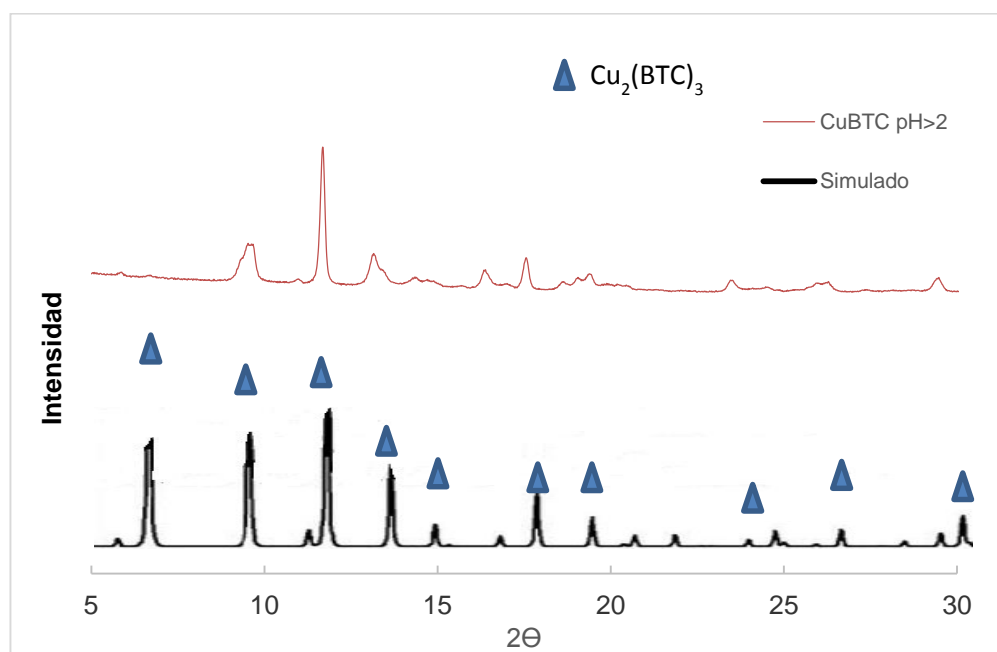
Anexo E. Pruebas preliminares para establecer niveles de pH

Figura E 1. Isotherma de adsorción-desorción Cu-BTC pH>2



El área superficial y volumen de poro estimado fueron de 54 m²/g y 0,02 cm³/g respectivamente.

Figura E 2. DRX Cu-BTC pH>2 comparado con una estructura simulada [30]



Anexo F. Ensayos preliminares para establecer temperatura de activación

En la Figura F1 se presentan la variación del porcentaje en peso con respecto al aumento de la temperatura. Se observa que a temperaturas superiores a 200°C la variación en el porcentaje en peso es poco significativa. Por lo anterior, se puede suponer que las moléculas adsorbidas por la red sintetizada son removidas cuando se alcanza una temperatura de 200°C. En la Figura F2 se muestra el comportamiento del material a 200°C por 50 minutos. Durante este tiempo no se evidencia variación en el peso. El método de activación de esta clase de materiales puede variar y aún está en desarrollo.

Figura F1. Curva de adsorción termogravimétrica del adsorbente CuBTC (1.9:0.13-85)

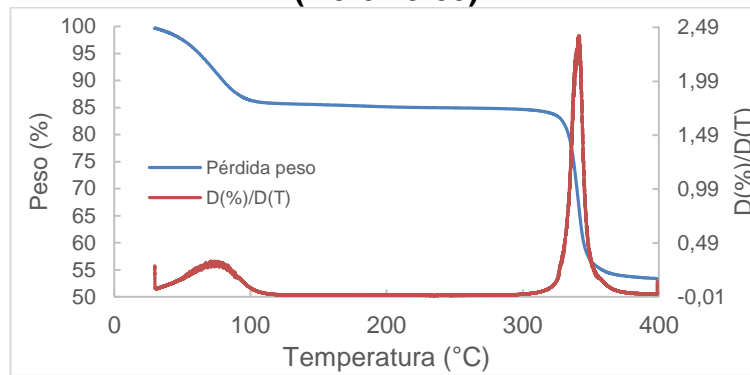
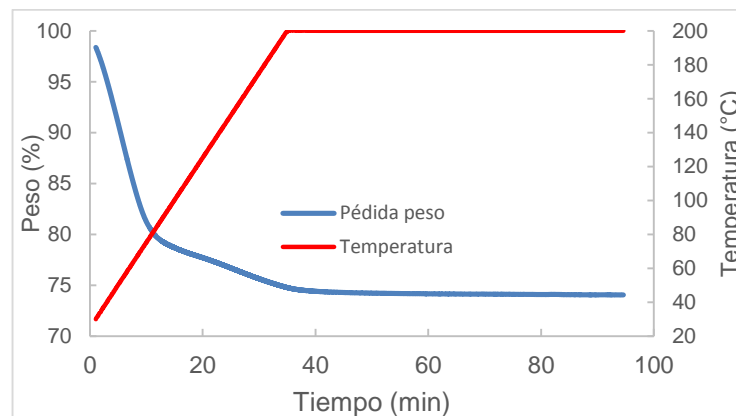


Figura F2. Curva de adsorción termogravimétrica del adsorbente (120:1,72:24)



Anexo G. Termogramas de los adsorbentes CuBTC

Figura G1. Curva de adsorción termogravimétrica del adsorbente CuBTC (1.9:0.13-85°C)

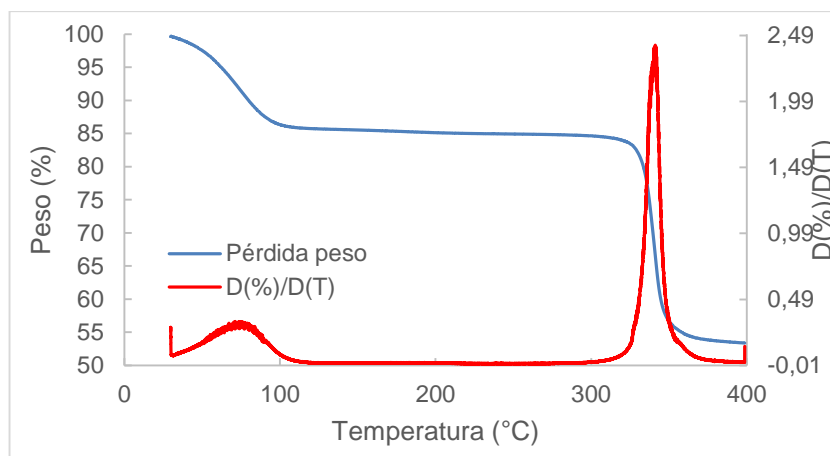


Figura G2. Curva de adsorción termogravimétrica del adsorbente CuBTC (120:1,72:12)

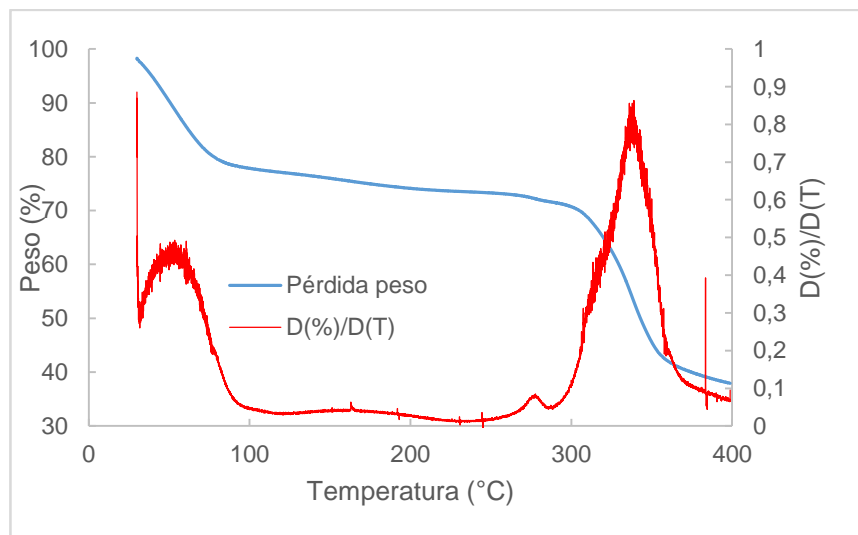


Figura G3. Curva de adsorción termogravimétrica del adsorbente CuBTC (120:2:24)

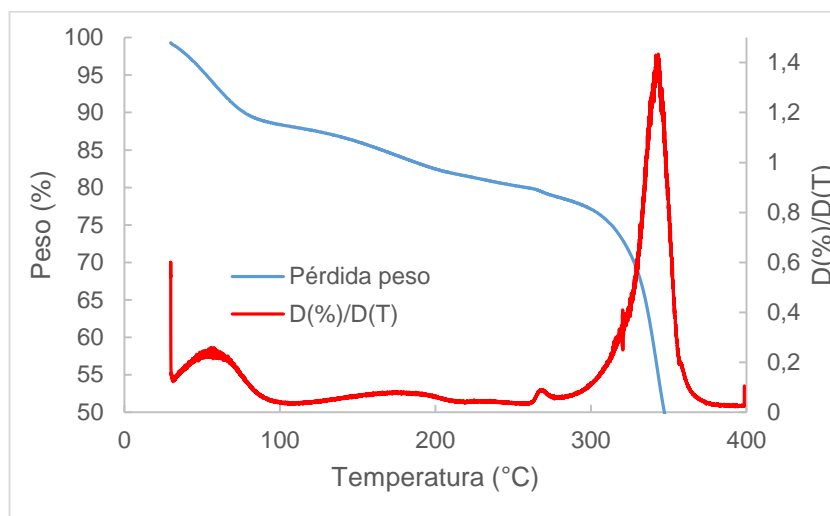


Figura G4. Curva de adsorción termogravimétrica del adsorbente CuBTC (85:1,72:24)

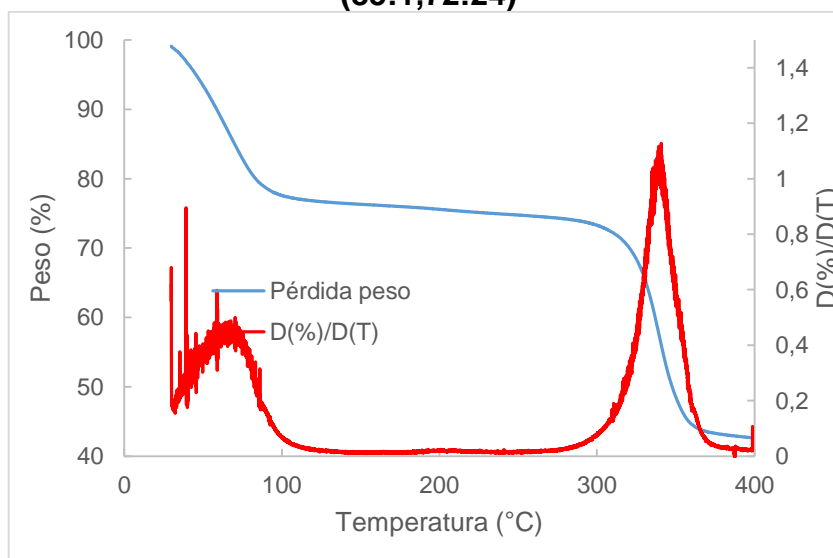


Figura G5. Curva de adsorción termogravimétrica del adsorbente CuBTC (3.0:0.0)

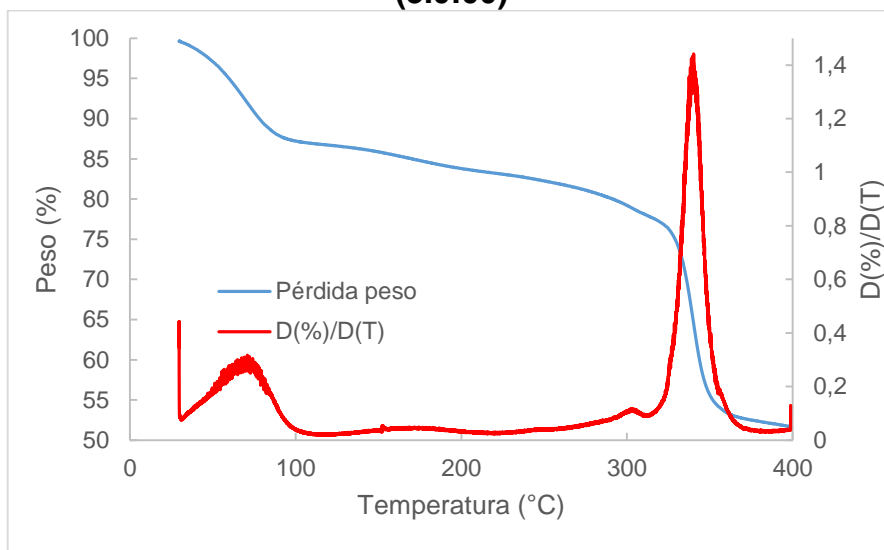


Figura G6. Curva de adsorción termogravimétrica del adsorbente CuBTC (3.0:0.5)

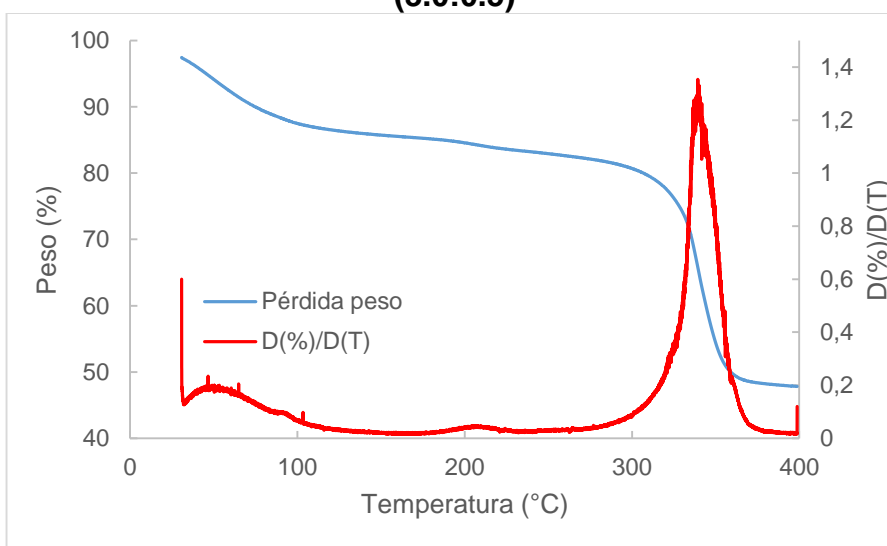


Figura G7. Curva de adsorción termogravimétrica del adsorbente CuBTC (2.5:0.3)

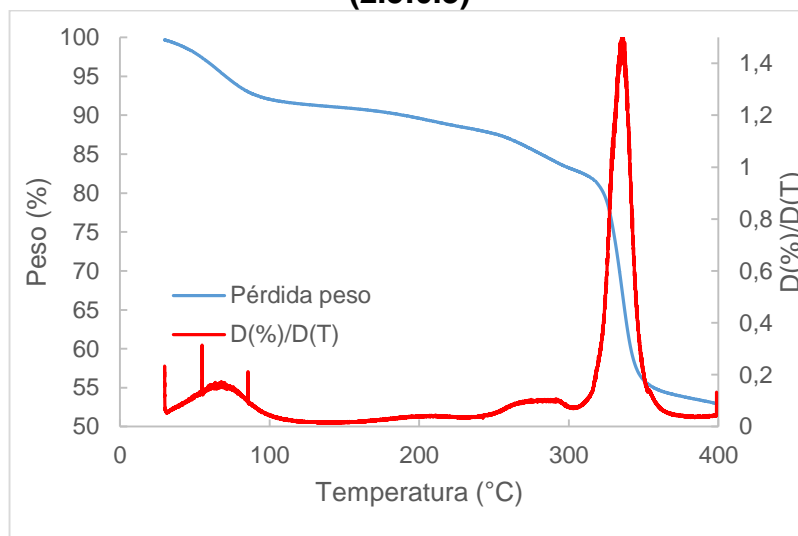
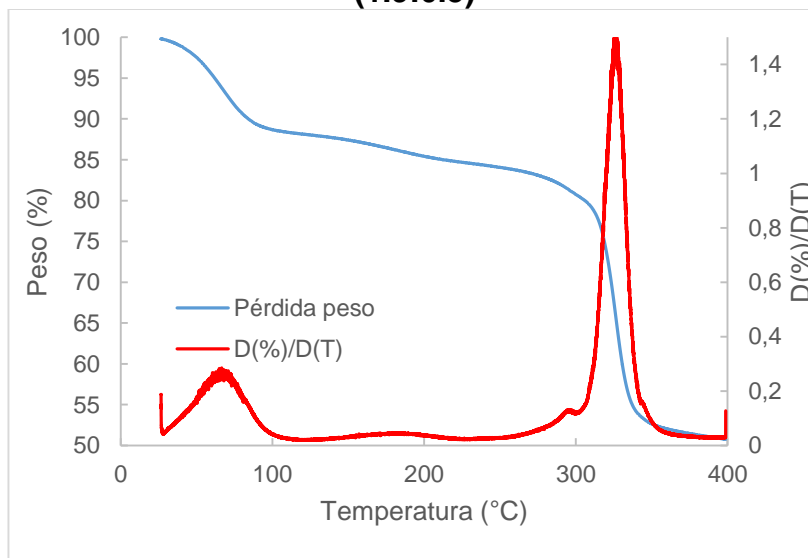
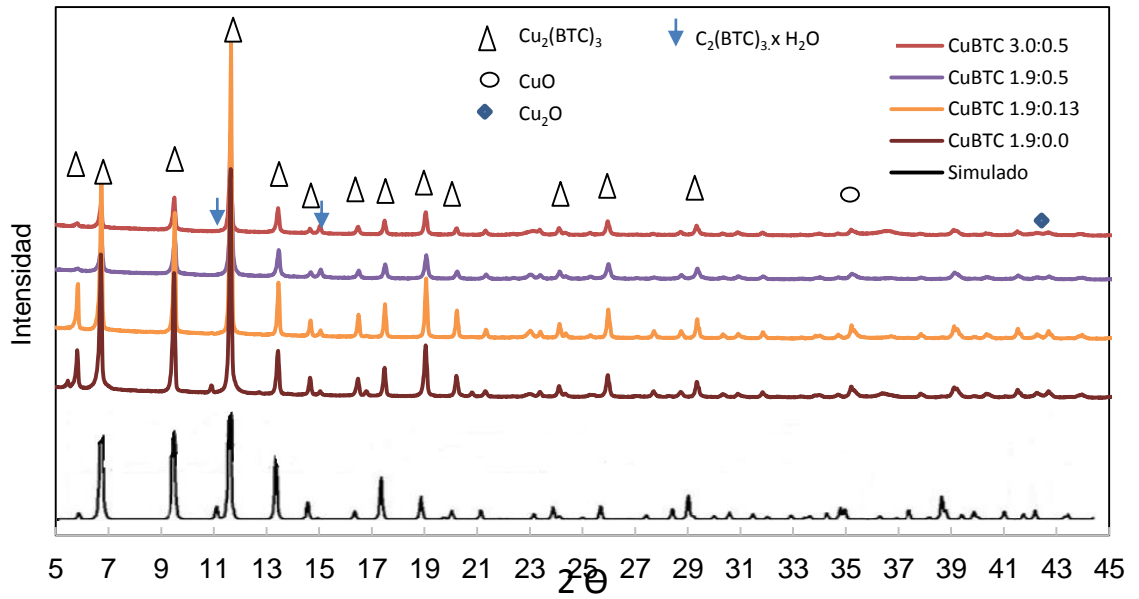


Figura G8. Curva de adsorción termogravimétrica del adsorbente CuBTC (1.9:0.5)



Anexo H. Difractogramas de los adsorbentes CuBTC



Anexo I. Isotherma de adsorción-desorción de Ar del adsorbente CuBTC (120:1,72:24) después de evaluación

Figura 11. a) Isotherma de adsorción-desorción de Ar del adsorbente CuBTC (120:1,72:24) después de 72 h en solución acuosa. b) Distribución de tamaño de poro

