

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE MOF EN LA CAPTURA DE CO₂

MARIA NATALY BAUTISTA ESCALANTE

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
ESPECIALIZACIÓN QUÍMICA AMBIENTAL
BUCARAMANGA
2022**

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE MOF EN LA CAPTURA DE CO₂

MARÍA NATALY BAUTISTA ESCALANTE

Trabajo de grado para optar al título de especialista en química ambiental

Director

FERNANDO MARTÍNEZ ORTEGA

Docteur en Chimie

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

ESPECIALIZACIÓN QUÍMICA AMBIENTAL

BUCARAMANGA

2022

DEDICATORIA

Gracias a Dios y a mi familia por apoyarme para alcanzar esta meta.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN.....	10
1. OBJETIVOS	11
1.1 OBJETIVO GENERAL	11
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	11
2. ANTECEDENTES DEL CO ₂	12
3. CONTAMINACIÓN POR EMISIONES de CO ₂	14
3.1 PRINCIPALES FUENTES GENERADORAS DE CO ₂	14
3.2 INCREMENTO EN LA PRODUCCIÓN DE CO ₂	17
3.3 CONSECUENCIAS DEL AUMENTO DEL CO ₂ EN EL PLANETA	19
3.3.1 El CO ₂ influye en el balance energético y climatológico de la tierra.	20
3.3.2 El CO ₂ altera los océanos.	20
4. ANTECEDENTES MOF	22
5. CLASIFICACIÓN DE LAS MOF EN LA CAPTURA DE CO ₂	27
5.1 PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN LA ADSORCIÓN DE CO ₂	27
5.2 TIPOS DE MOF	28
5.3 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LAS MOFS FRENTE A OTROS ADSORBENTES.....	36
6. CONCLUSIONES	41
7. RECOMENDACIONES.....	42
BIBLIOGRAFÍA.....	43

LISTA DE CUADROS

	pág.
Cuadro 1. Capacidad de adsorción de CO ₂ en materiales MOF.	29
Cuadro 2. Materiales con propiedades adsorptivas de CO ₂	38

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Emisiones anuales de CO ₂ de diferentes industrias.....	15
Figura 2. Emisiones de CO ₂ por sector en Colombia.	16
Figura 3. Emisiones de CO ₂ per cápita.	18
Figura 4. Emisiones de CO ₂ según el país.....	19
Figura 5. Representación de los componentes de una MOF.	23
Figura 6. Ejemplo de cada componente en la formación de un ligante orgánico...25	
Figura 7. Formas de unión nodo – ligante orgánico.	26
Figura 8. capacidad de adsorción de CO ₂ de las Zeolitas y el carbón activado a 0°C.	38

GLOSARIO

CO₂: Dióxido de carbono.

Flaring Gas: quemado en antorcha de gas natural.

MIL: Materiales del Instituto Lavoisier.

MOF: Metal-Organic Frameworks. Estructuras órgano metálicas

SBU: unidades secundarias de enlace (Secondary Building Units).

ZIF: Estructuras Zeolíticas de Imidazolatos.

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE MOF EN LA CAPTURA DE CO₂*

AUTOR: MARIA NATALY BAUTISTA ESCALANTE**

PALABRAS CLAVE: Captura de CO₂, MOF, Estructuras órgano metálicas.

DESCRIPCIÓN:

El Dióxido de carbono generalmente es un subproducto de muchos procesos industriales y biológicos, y en la actualidad se produce y se libera millones de toneladas a la atmosfera anualmente en todo el mundo, causando efectos adversos en el medio ambiente. Un proceso para mitigar la emisión de CO₂ es su captura mediante el uso de adsorbentes en algunas etapas de los procesos industriales. Las estructuras órgano metálicas tipo MOF por sus propiedades de material microporoso, se han propuesto para aumentar la adsorción del CO₂. Por ello es importante evaluar los componentes estructurales de esta red que permitan una mayor eficiencia en la adsorción selectiva del CO₂ sobre otros gases.

En esta monografía se realizó una revisión bibliográfica sobre el uso de las estructuras órgano metálicas MOF en la capacidad de adsorción de CO₂, los efectos de la temperatura y la presión en la adsorción. Se discute las ventajas y desventajas de estos nuevos materiales para la captura del CO₂. También se incluye las principales fuentes productoras de dióxido de carbono, además de los antecedentes que dieron lugar a la formulación de estos materiales para disminuir el impacto ambiental que genera la emisión en grandes cantidades de CO₂ a la atmosfera.

* Trabajo de grado

** Facultad de ciencias. Escuela de Química. Especialización en química ambiental. Director: Fernando Martínez Ortega. Docteur en Chimie

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF THE PROPERTIES OF MOF ON CO₂ CAPTURE*

AUTHOR: MARIA NATALY BAUTISTA ESCALANTE**

KEY WORDS: CO₂ capture, MOF, Metal-Organic Frameworks.

DESCRIPTION:

Carbon dioxide is generally a by-product of many industrial and biological processes and is currently produced and released millions of tons into the atmosphere annually worldwide, causing adverse effects on the environment. One process to mitigate the emission of CO₂ is its capture using adsorbents in some stages of industrial processes. MOF-type organo-metal structures, due to their microporous material properties, have been proposed to improve CO₂ adsorption processes. Therefore, it is important to evaluate the structural components of this network that allow a higher efficiency in the selective adsorption of CO₂ concerning other gases.

In this monograph, a literature review was carried out on organo-metal structures, their structural characteristics, their adsorption capacity, their adsorption pressure-temperature range, their adsorption advantages, and the disadvantages of these materials in their use. It also includes the main carbon dioxide producing sources, as well as the background that led to the formulation of these materials to reduce the environmental impact generated by the emission of large amounts of CO₂ into the atmosphere.

* Degree work

** Facultad de ciencias. Escuela de Química. Especialización en química ambiental. Director: Fernando Martínez Ortega. Docteur en Chimie

INTRODUCCIÓN

Una de las tecnologías que se están estudiando en la actualidad para mitigar las grandes emisiones de CO₂ ha sido su captura mediante adsorbentes, entre los propuestos se mencionan los “Metal Organic Frameworks” (MOFs), familia de sólidos híbridos capaces de formar estructuras en una, dos o tres dimensiones. Debido a sus propiedades de gran estabilidad química, térmica y con áreas específicas superficiales altas (>1000 m²/g) se han presentado como estructuras prometedoras y versátiles, con aplicaciones en diferentes áreas, mejorando o sustituyendo procesos para producir una mayor eficiencia en la captación de CO₂, provocando una disminución en la energía consumida en comparación con otros mecanismos de captación y por consecuencia menores pérdidas económicas¹.

Actualmente estas estructuras se están desarrollando de manera investigativa, generando oportunidades de mejoramiento de las operaciones, especialmente en la adsorción selectiva de gases. Estos materiales al ser híbridos comparten una parte orgánica e inorgánica en su estructura creando múltiples opciones en la composición y dimensionamiento de estas² causando un impacto positivo en su utilización, por tal motivo es relevante que se evalúen las estructuras preparadas para la captura de CO₂ con el fin de conocer las ventajas y desventajas que tiene cada tipo de material y los impactos que generan en la adsorción del dióxido de carbono.

¹ BANCO MUNDIAL, BIRF AIF. Emisiones de CO₂ (kt) | Data. [En línea]. Banco Mundial BIRF AIF Datos. [Consultado: 29 de septiembre de 2021]. Disponible en: <https://datos.bancomundial.org/indicador/EN.ATM.CO2E.KT?contextual=emissions-by-gas>.

² CHENG, Youdong, et al. Highly efficient CO₂ capture by mixed matrix membranes containing three-dimensional covalent organic framework fillers. *Journal of Materials Chemistry A*. 2019, vol. 7, nro. 9. pp. 4549-4560

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Analizar la eficiencia en la adsorción de CO₂ según la naturaleza química y estructural de las MOFs existentes.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Recopilar información de las bases de datos para clasificar la eficiencia en la captura del CO₂ de las MOFs.

Identificar los parámetros y factores influyen en la adsorción de CO₂.

Evaluar las ventajas y desventajas de las MOFs desarrolladas para la adsorción del CO₂.

2. ANTECEDENTES DEL CO₂

El dióxido de carbono se encuentra naturalmente en la atmósfera como parte del ciclo del carbono de la Tierra³. Desde la antigüedad, se han generado reacciones de oxidación dando lugar al dióxido de carbono⁴. En el momento en que se establecieron los organismos vivos, las erupciones volcánicas aportaron el mayor suministro de CO₂ de forma continua. El CO₂ desde la era glaciaria se mantuvo en un rango constante (200- 300 ppm) a lo largo del tiempo hasta la era industrial que sobrepasó este límite⁵.

La actividad del hombre juega un papel importante en el aumento del CO₂ desde el siglo XX, debido a la revolución industrial se produjo el doble de la emisión de este gas a la atmósfera y aumentando año tras año⁶. Además, la rápida evolución tecnológica ocasionó grandes cantidades de emisión de este gas, incluso hoy en día ha incrementado un 40% en su concentración. Por consiguiente, produjo un desequilibrio en el ciclo natural del carbono como en otros procesos biológicos y climáticos⁷.

Pese a que el 50% del CO₂ es almacenado por la atmósfera, el otro 25% lo captan los océanos y el resto lo absorben los bosques; las enormes cantidades de CO₂ que se han producido desde 1950, desencadenaron una inestabilidad en los procesos naturales del planeta, aumentando la temperatura de la tierra. Por esa razón, en 1992

³ EMISIONES DE dióxido de carbono | US EPA [Anónimo]. US EPA [página web]. (23, junio, 2021). [Consultado el 13, abril, 2022]. Disponible en Internet: <<https://espanol.epa.gov/la-energia-y-el-medioambiente/emisiones-de-dioxido-de-carbono>>.

⁴ URIARTE CANTOLLA, Antón. Historia del clima de la Tierra. 2a ed. España: País Vasco. Servicio Central de Publicaciones, 2003. 311 p. ISBN 978-84-457-2079-0.

⁵ Ibid., p.200

⁶ MERINO, Álvaro. ¿Qué países han emitido más CO₂ entre 1751 y 2016? El Orden Mundial - EOM [página web]. (10, noviembre, 2019). [Consultado el 13, abril, 2022]. Disponible en Internet : <<https://elordenmundial.com/mapas-y-graficos/paises-emisiones-co2-1751-2016/>>.

⁷ URIARTE. Op. cit., p. 211

en la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo (CNUMAD), se crea la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre Cambio Climático (CMNUCC), estableciendo un acuerdo de reducir las emisiones responsables del calentamiento global ocasionado por el hombre año tras año⁸.

El 12 de diciembre de 2015, se aprueba el Acuerdo de París (COP21) planteando metas a largo plazo en la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero para limitar el incremento de la temperatura global a 2°C⁹. Estas cumbres climáticas son celebradas anualmente con el fin de analizar los compromisos que han cumplido los países para la mitigación del cambio climático¹⁰.

⁸ IBERDROLA S.A. Acuerdos Internacionales Sobre El Cambio Climático. Iberdrola [página web]. (3, diciembre, 2019). [Consultado el 26, mayo, 2022]. Disponible en Internet: <<https://www.iberdrola.com/sostenibilidad/acuerdos-internacionales-sobre-el-cambio-climatico>>.

⁹ NACIONES UNIDAS. El acuerdo de París | Naciones Unidas. United Nations [página web]. [Consultado el 26, mayo, 2022]. Disponible en Internet: <<https://www.un.org/es/climatechange/paris-agreement>>.

¹⁰ IBERDROLA. Op. cit., p. 1

3. CONTAMINACIÓN POR EMISIONES de CO₂

Hoy por hoy estamos siendo afectados por el cambio climático, producto de la alteración de las condiciones predominantes de un ecosistema, a causa de la acción humana en los diferentes procesos y actividades creados por el mismo. Asimismo, un gran contaminante atmosférico que día a día se produce son las emisiones de dióxido de carbono (CO₂), generadas por las grandes industrias químicas: combustión de combustibles fósiles, deforestación, procesos metabólicos del ser humano y de animales asociados al crecimiento de la población y del ganado vacuno, al igual que la combustión de biomasa, como fuente energética¹¹.

3.1 PRINCIPALES FUENTES GENERADORAS DE CO₂

El dióxido de carbono está presente en la atmosfera de forma natural formando parte del ciclo de carbono, por lo tanto, las emisiones de CO₂ se originan de diversas fuentes naturales. No obstante, las actividades humanas son las responsables del aumento de las emisiones de CO₂ en la atmósfera desde la revolución industrial¹².

Los principales procesos industriales que emiten CO₂ es la combustión de combustibles fósiles (gas natural, petróleo y carbón) que se utiliza para producir energía siendo el principal combustible en los medios de transporte¹³. Igualmente, otros procesos industriales que generan millones de toneladas al año de CO₂ es la fabricación de cemento (específicamente, en las etapas de carbonatación y Clinker)

¹¹ MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE. Gases Efecto Invernadero | Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. [En línea]. El ambiente es de todos. Minambiente. [Consultado: 18 de septiembre de 2021]. Disponible en: <https://www.minambiente.gov.co/index.php/component/content/article?id=462:plantilla-cambio-climatico-18>.

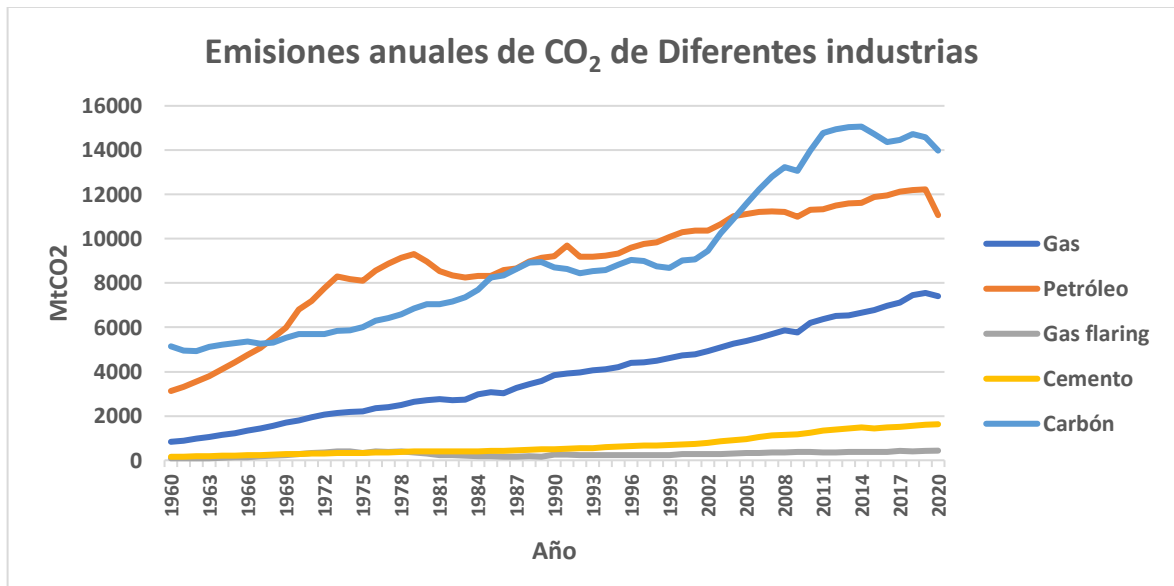
¹² MERINO. Op. cit., p.1

¹³ Ibid., p.1

y los gases de “flaring” (combustión del gas residual utilizado en instalaciones industriales como refinerías de petróleo, plantas químicas o de procesamiento de gas, empleado como medio de eliminación)^{14,15}.

Analizando la figura 1, se observa que las mayores emisiones en el mundo son por el carbón y el petróleo que van en aumento desde la Revolución Industrial¹⁶. También se puede considerar que desde el 2019 al 2020 el nivel de emisiones disminuyó, esto podría deberse a las regulaciones ambientales de cada país que tratan de disminuir las emisiones de contaminantes.

Figura 1. Emisiones anuales de CO₂ en el mundo de diferentes industrias^{10, 11}.



Fuente: FRIEDLINGSTEIN et al. The Global Carbon Budget 2021, Earth System Science Data. 2021 [en línea] disponible en: <http://doi.org/10.5194/essd-2021-386>.

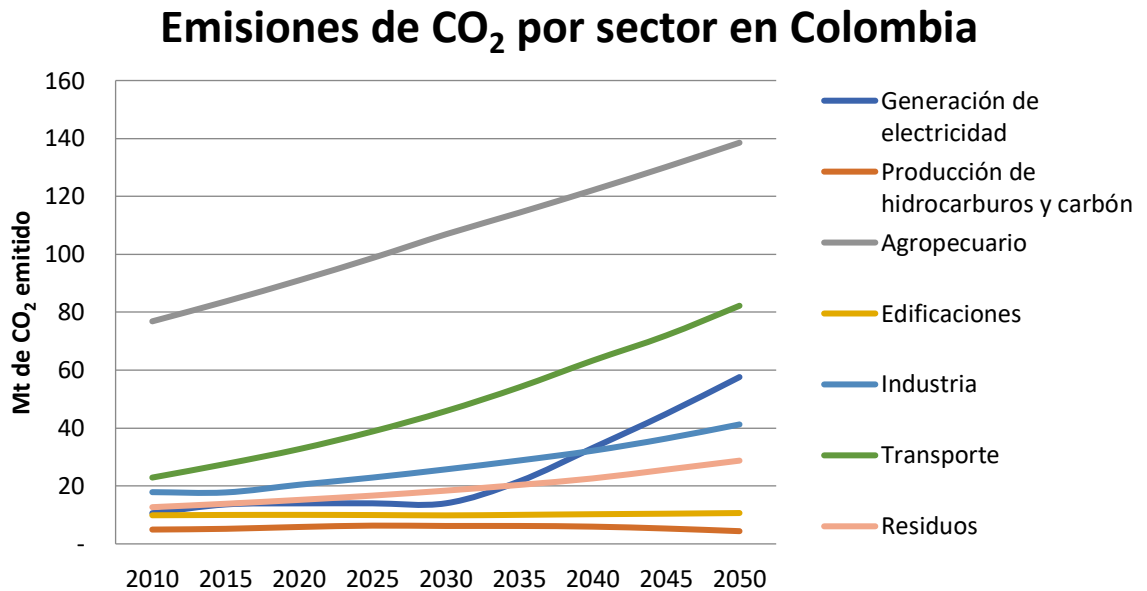
¹⁴ HAJILARY, Nasibeh; REZAKAZEMI, Mashallah y SHAHI, Aref. CO2 emission reduction by zero flaring startup in gas refinery. En: Materials Science for Energy Technologies [en línea]. 2020. vol. 3 [consultado el 13, abril, 2022], p. 218-224. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.10.013>>. ISSN 2589-2991.

¹⁵ US EPA. Op. cit., p.1

¹⁶ MERINO. Op. cit., p.1

En Colombia, las mayores fuentes generadoras de CO₂ son: la ganadería, la agricultura y el sector de transporte. Esto lo visualizamos en la figura 2.

Figura 2. Emisiones de CO₂ por sector en Colombia.



Fuente: MINAMBIENTE. calculadora de carbono 2050 [Anónimo]. MINAMBIENTE [página web]. [Consultado el 25, junio, 2022]. Disponible en Internet: <<https://calculadora2050.minambiente.gov.co/>>.

La figura 2 es una gráfica creada por medio de una herramienta que nos facilita el Ministerio de ambiente y Desarrollo sostenible de Colombia, la cual se aprecia que Colombia es un país agropecuario, de tal modo que el nivel de CO₂ emitido por estos sectores es el más alto. El segundo sector que más emite CO₂ y se estima seguirá aumentando, es el sector de transporte (sin contar con el hecho de que nuevas tecnologías impacte a este campo, como lo es el sistema de autos eléctricos

o energía por hidrogeno), donde podemos ver una oportunidad de uso de las MOFs, si es posible, incluirlo en el escape del motor¹⁷.

3.2 INCREMENTO EN LA PRODUCCIÓN DE CO₂

El aumento acelerado de los niveles de CO₂ en la atmósfera desde el siglo XIX es principalmente al uso de fuentes de energía del petróleo y carbón a gran escala para la industria y medios de transporte. A partir de la industrialización progresiva y los avances tecnológicos en diferentes partes del planeta solo han contribuido a aumentar el dióxido de carbono¹⁸.

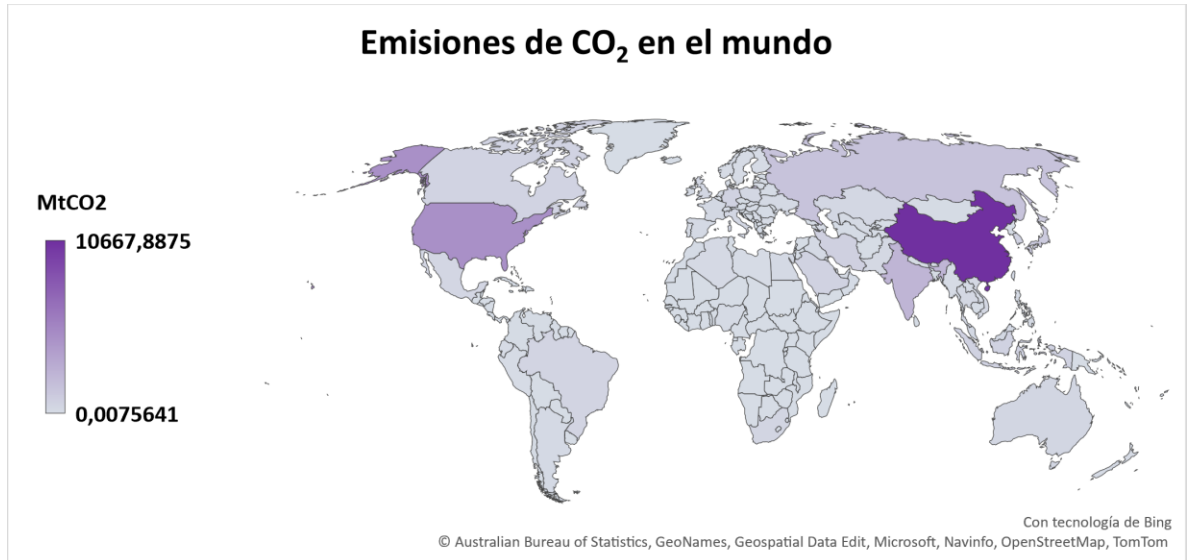
De acuerdo con el Banco Mundial, la cifra de emisión de CO₂ más reciente (2020) es de 34807 MtCO₂ a la atmósfera y va aumentando anualmente¹. Esto lo podemos analizar en la figura 3, ya que los países alrededor del mundo registran sus volúmenes de emisiones de este compuesto donde incluyen todas las actividades que genera este gas¹⁹.

¹⁷ MINAMBIENTE. calculadora de carbono 2050 [Anónimo]. MINAMBIENTE [página web]. [Consultado el 25, junio, 2022]. Disponible en Internet: <<https://calculadora2050.minambiente.gov.co/>>.

¹⁸ GIL, Abel. El mapa de los países que más CO₂ generan por habitante. El Orden Mundial - EOM [página web]. (4, noviembre, 2021). [Consultado el 12, abril, 2022]. Disponible en Internet: <<https://elordenmundial.com/mapas-y-graficos/paises-mas-co2-generan-mundo/>>.

¹⁹ Ibid., p.1

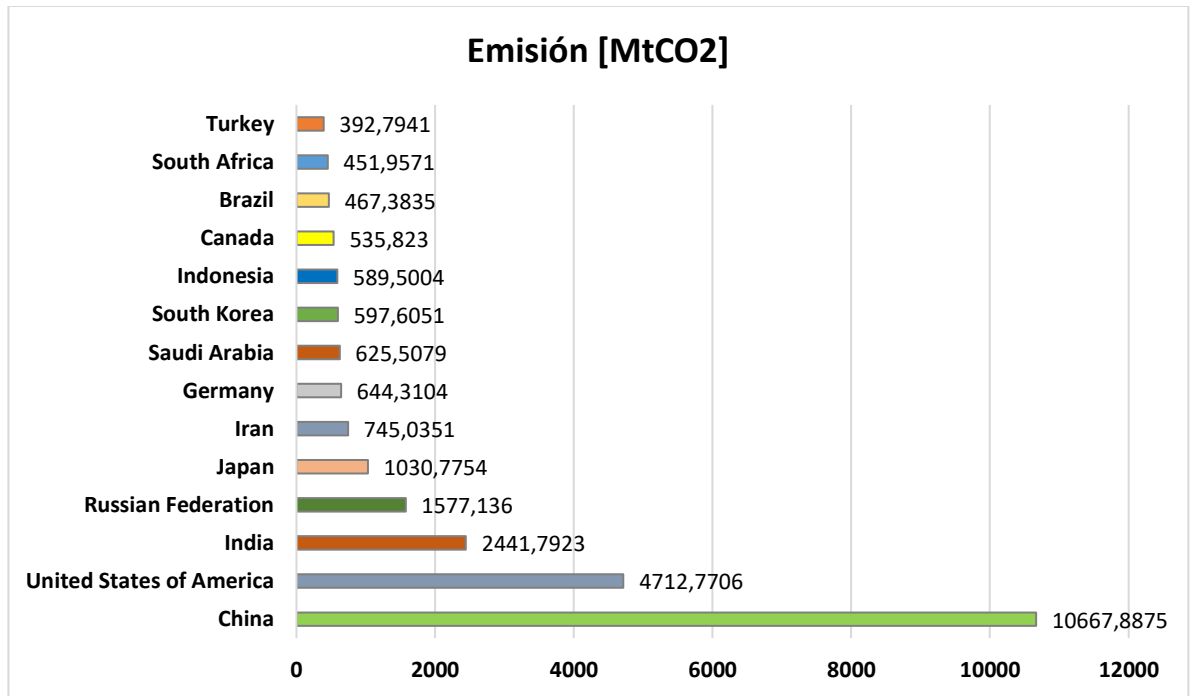
Figura 3. Emisiones de CO₂ per cápita.



Fuente: ANDREW and PETERS, The Global Carbon Project's fossil CO₂ emissions dataset. Disponible en: Andrew and Peters, 2021.

La figura anterior, muestra cuales son los países que más contribuyen a provocar la mayor cantidad de dióxido de carbono a la atmosfera. Entre mayor sea la intensidad del color en cada país es proporcional a su emisión de CO₂. Entre ellos hay dos países que producen más MtCO₂/año: China y Estados Unidos de América. Puesto que China en su territorio tiene la mayor concentración de industrias del mundo y Los Estados Unidos de América son los mayores productores y consumidores de petróleo.

Figura 4. Emisiones de CO₂ según el país.



Fuente: ANDREW and PETERS, The Global Carbon Project's fossil CO₂ emissions dataset. Disponible en: Andrew and Peters, 2021.

Acorde con la figura 4, los primeros cinco países que están en la lista son aquellos que tienen mayor número de población, exceptuando India, son países desarrollados por lo tanto su producción industrial y avances tecnológicos a nivel mundial crece anualmente. Los demás países que están en la lista son aquellos que son productores de hidrocarburos y/o carbón.

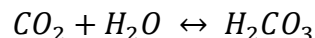
3.3 CONSECUENCIAS DEL AUMENTO DEL CO₂ EN EL PLANETA

El CO₂ generalmente se produce en la mayoría de las reacciones de combustión. Un porcentaje de este gas es captado por la naturaleza en el ciclo del carbono y el

restante asciende a la atmosfera acumulándose o reaccionando con otros compuestos²⁰.

3.3.1 El CO₂ influye en el balance energético y climatológico de la tierra. El CO₂ en la atmosfera, absorbe la radiación térmica, asociada a la radiación infrarroja (onda larga), junto a otros gases (O₃, CH₄ y H₂O) que emite la superficie de la tierra devolviéndola a la superficie terrestre. Este proceso es denominado efecto invernadero, por consiguiente, la temperatura de la tierra aumenta debido a la retención de la radiación. Este proceso en la tierra es natural y contribuye al desarrollo de la vida²¹. Sin embargo, el CO₂ por estar acumulándose en mayor proporción en la atmosfera genera alteraciones en el medioambiente, acelerando el cambio climático¹⁶, esto es debido al cúmulo de la radiación infrarroja en la corteza terrestre, por lo tanto, ocasiona mayor intensificación de calor en la superficie de la tierra y en consecuencia cambios sobre el clima²². En los últimos 10 años la temperatura subió 0.14°C, provocando múltiples cambios en los ciclos de los ecosistemas perjudicando la fauna, la flora y el ser humano²³.

3.3.2 El CO₂ altera los océanos. Los gases atmosféricos están en constante movimiento llegando a la superficie de los mares y ríos. Con frecuencia, el CO₂ y el O₂ se difunden en la superficie del agua, ya que el agua tiene una importante capacidad para absorberlos, de igual manera ocurre que el CO₂ reacciona con el agua, produciendo ácido carbónico²⁴.



²⁰ SMITH, Robert Leo y SMITH, Thomas M. Ecología. Editado por Miguel Martín -Romo. 6a ed. Madrid: Pearson, 2007. 776 p. ISBN 978-84-7829-084-0.

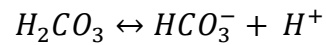
²¹ Ibid., p.654

²² Ibid., p.79

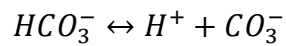
²³ SADURNÍ, N. Confirmado, 2020 fue uno de los tres años más cálidos desde que se tienen registros. www.nationalgeographic.com.es [página web]. (26, agosto, 2021). [Consultado el 13, abril, 2022]. Disponible en Internet: <https://www.nationalgeographic.com.es/ciencia/confirmado-2020-fue-uno-tres-anos-mas-calidos-que-se-tienen-registros_17257>.

²⁴ SMITH. Op. cit., p.81

El ácido carbónico se disocia formando un ion bicarbonato y un ion de hidrogeno:



Además, el bicarbonato a su vez puede disociarse y formar el ion hidrogeno y el ion carbonato.



Estas reacciones químicas son complejas, pero tienden a mantener su equilibrio. De este modo la producción y liberación de iones hidrogeno genera acidez en las aguas¹⁶. Teniendo en cuenta que el pH de los ambientes acuáticos es un elemento importante para la distribución y abundancia de organismos, en el momento en que se incrementa la acidez produce alteración de los procesos fisiológicos de los seres que viven en el agua²⁵.

²⁵ Ibid., p.82

4. ANTECEDENTES MOF

Las estructuras órgano metálicas (MOFs) son estructuras solidas cristalinas tridimensionales conformadas por una parte inorgánica (metal) y una parte orgánica (ligando) formando una gran versatilidad y riqueza estructural que permiten modular sus propiedades fisicoquímicas²⁶. Por lo tanto, ha causado un gran interés en la utilización de estos materiales para múltiples aplicaciones²⁷.

Estas estructuras híbridas cristalinas poseen propiedades: mecánicas, térmicas, químicas, ópticas y electrónicas modulables según sus componentes orgánicos como metálicos²⁸, que afecta las propiedades tanto físicas como químicas de las estructuras MOFs por la interacción entre los ligados orgánicos y nodos metálicos o unidades secundarias de enlace²⁹, ver representación en la figura 4.

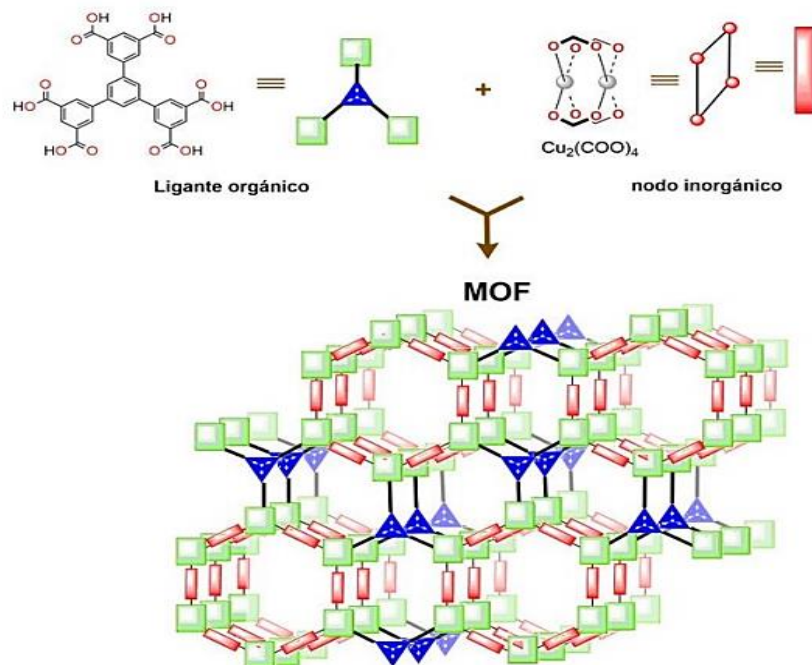
²⁶ CHENG. Op. cit., p.81

²⁷ TAN, J. C., et al. Anisotropic mechanical properties of polymorphic hybrid inorganic–organic framework materials with different dimensionalities. En: Acta Materialia [en línea]. Julio, 2009. vol. 57, no. 12 [consultado el 18, abril, 2022], p. 3481-3496.

²⁸ Ibid., p. 2

²⁹ VILLEGAS-FERNÁNDEZ, Milton Horacio, et al. Una revisión general de las estructuras metal-orgánicas (MOF) dentro de la química inorgánica. En: Pádi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI [en línea]. 5, enero, 2021. vol. 8, no. 16 [consultado el 29, abril, 2022], p. 18-29. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.29057/icbi.v8i16.5775>>. ISSN 2007-6363.

Figura 5. Representación de los componentes de una MOF.



Fuente: VILLEGAS-FERNÁNDEZ, Milton Horacio, et al. Una revisión general de las estructuras metal-orgánicas (MOF) dentro de la química inorgánica. En: Pádi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI [en línea]. 5, enero, 2021. vol. 8, no. 16 [consultado el 29, abril, 2022], p. 18-29. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.29057/icbi.v8i16.5775>>. ISSN 2007-6363.

Los MOFs se caracterizan por ser materiales sólidos microporosos, formados por la unión de centros metálicos a través de ligandos orgánicos, generando diferentes estructuras de diversas dimensiones dependiendo de los componentes utilizados en la preparación. Adicionalmente, su alto grado de porosidad alcanza hasta el 90% de su espacio vacío, particularidad que sobresale en estos materiales comparados a otros adsorbentes como el carbón activado o zeolitas, resultando útil para el almacenamiento de gases^{30,31}.

³⁰ GÁNDARA, Felipe. Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades. Anales de la Real Sociedad Española de Química. 2012, nro. 3. pp. 190-196.

³¹ HE, Hongming, et al. Metal-Organic Frameworks for CO₂ Chemical Transformations. Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany). 2016, vol. 12, nro. 46. pp. 6309.

Los átomos para los nodos inorgánicos más empleados en la adsorción de gases para captura de CO₂ son el níquel (Ni), manganeso (Mn), hierro (Fe), cobalto (Co), magnesio (Mg) y zinc (Zn)^{6,7}. Asimismo, los ligantes orgánicos usados en el enlace covalente con el metal son: carboxilato, imidazol, fosfatos, pirazoles, tetrazoles, catecoles o fosfonato entre otros³².

Los métodos de síntesis de estos materiales se basan en procedimientos convencionales como: calentamiento eléctrico, electroquímicos, asistidos por microondas, mecanoquímicos y sonoquímicos. Igualmente, las propiedades de cada estructura MOF en particular se pueden optimizar mediante un método de síntesis apropiado.²³ Se resalta que el método de síntesis seleccionado depende de la valencia del metal, puesto que se relaciona con el número de enlaces que forma el nodo con el ligando orgánico, los cuales influyen en la estructura y estabilidad del MOF³³.

La selección apropiada del ligante orgánico, el nodo metálico o también conocido como “Secondary Building Unit” (SBU), el solvente, así como la concentración y la temperatura de reacción son aspectos muy relevantes para considerar en la síntesis del MOF. De tal manera que la combinación de la robustez y la estructura geoméricamente bien definida de los nodos con la selección adecuada de ligandos orgánicos facilitan la síntesis de MOF³⁴.

Los ligandos orgánicos tienen tres componentes importantes que influyen en la síntesis y la estructura de las MOFs, los cuales son: la unidad central, las unidades de extensión y los grupos de unión³⁵, ver figura 6.

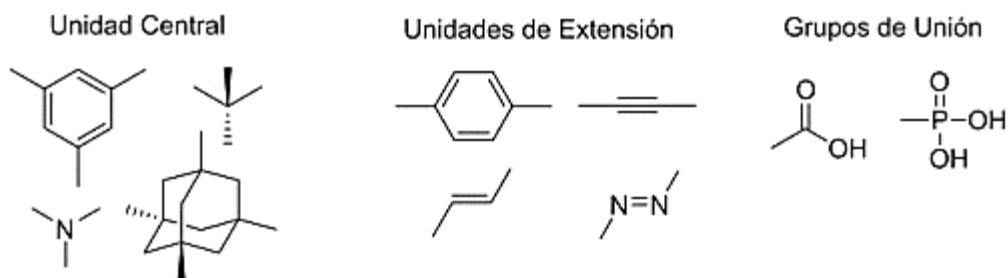
³² FURUKAWA, Hiroyasu, et al. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. En: Science [en línea]. 29, agosto, 2013. vol. 341, no. 6149 [consultado el 19, abril, 2022], p. 1230444. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1126/science.1230444>>. ISSN 1095-9203.

³³ VILLEGAS. Op. cit., p. 2.

³⁴ Ibid., p.3

³⁵ VILLEGAS. Op. cit., p. 2.

Figura 6. Ejemplo de cada componente en la formación de un ligante orgánico.



Fuente: VILLEGAS-FERNÁNDEZ, Milton Horacio, et al. Una revisión general de las estructuras metal-orgánicas (MOF) dentro de la química inorgánica. En: Pádi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI [en línea]. 5, enero, 2021. vol. 8, no. 16 [consultado el 29, abril, 2022], p. 18-29. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.29057/icbi.v8i16.5775>>. ISSN 2007-6363.

- **La unidad central:** es la que le da rigidez y la geometría al ligante orgánico³⁶.
- **La unidad de extensión:** son las que generan la distancia y rigidez entre la unidad central y la SBU³⁷.
- **Grupos de unión:** son los que conectan el ligante orgánico con el nodo metálico. Estos puntos de unión se pueden dar desde dos hasta ocho³⁸.

La parte orgánica de las MOFs cumple una función importante ya que otorga la geometría dependiendo del número de puntos de conexión con los iones metálicos. En cambio, las características de los nodos metálicos dependen de su estado de oxidación, tamaño, valencia, electronegatividad y número de coordinación, aportando la solidez en los enlaces metal-ligante, generando los cambios en las propiedades físicas de las MOFs³⁹.

³⁶ Ibid., p.5

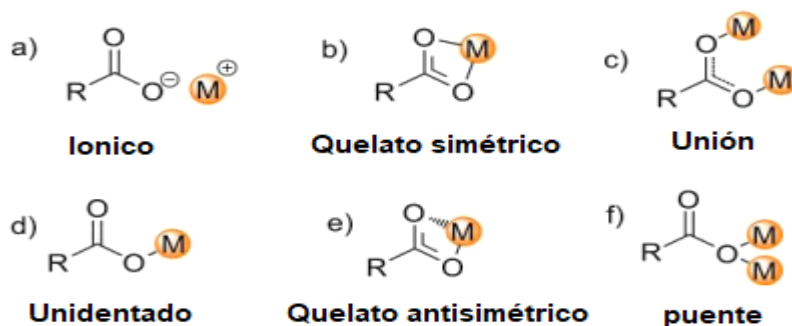
³⁷ Ibid., p.5

³⁸ Ibid., p. 5

³⁹ VILLEGAS. Op. cit., p. 6.

Hay diferentes formas en las que el centro metálico puede unirse al ligante orgánico a través de los grupos de enlace, denominados modos de coordinación. En la figura 7 se muestra cada forma:

Figura 7. Formas de unión nodo – ligante orgánico.



Fuente: VILLEGAS-FERNÁNDEZ, Milton Horacio, et al. Una revisión general de las estructuras metal-orgánicas (MOFs) dentro de la química inorgánica. En: Pádi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI [en línea]. 5, enero, 2021. vol. 8, no. 16 [consultado el 29, abril, 2022], p. 18-29. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.29057/icbi.v8i16.5775>>. ISSN 2007-6363.

Estas estructuras se deben diseñar teniendo el control en las dimensiones de las cavidades y la química superficial del material para que sus propiedades de adsorción no sean ni demasiado fuertes, que no permiten su regeneración; ni demasiado débiles que afecten la selectividad apropiadamente con la molécula a adsorber⁴⁰.

⁴⁰ GÁNDARA. Op. cit., p. 6.

5. CLASIFICACIÓN DE LAS MOF EN LA CAPTURA DE CO₂

De acuerdo con la cantidad alarmante de CO₂ que se emite a la atmosfera se buscan alternativas viables para la captura de este gas⁹. Dentro de las posibles opciones está la captura selectiva de CO₂. Por lo tanto, una tecnología que podría dar origen a un gran impacto en la captación de CO₂ son los materiales MOFs, estructuras especialmente diseñadas para atrapar de manera selectiva diferentes tipos de gases en este caso el dióxido de carbono⁴¹.

5.1 PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN LA ADSORCIÓN DE CO₂

- **Tamaño del poro:** estas cavidades y el entorno químico se pueden controlar a partir de los componentes que conforman la estructura en el momento de su síntesis⁴².
- **Estabilidad térmica:** Estos materiales tienen alta estabilidad térmica debido a que están compuestos en su totalidad por enlaces fuertes (C-C, C-H, C-O, M-O) de modo que pueden soportar temperaturas que oscilan entre los 250° C y 500° C²⁰. De igual forma, los rangos óptimos de temperatura de cada MOF dependen de sus componentes (parte orgánica e inorgánica) donde el porcentaje de adsorción es el máximo esperado⁴³.
- **Presión:** por su rigidez estructural pueden soportar elevadas presiones⁴⁴.

⁴¹ HE, Hongming, et al. Metal-Organic Frameworks for CO₂Chemical Transformations. En: Small [en línea]. 20, octubre, 2016. vol. 12, no. 46 [consultado el 19, abril, 2022], p. 6309-6324. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1002/sml.201602711>>. ISSN 1613-6810.

⁴² Ibid., p. 3

⁴³ SORRIBAS, S. y TÉLLEZ, C. MOFs: properties and application in more efficient separations. En: Boletín del grupo español del carbón. 2016. no. 41, p. 19-22.

⁴⁴ FURUKAWA. Op. cit., p. 4

- **Selectividad de adsorción:** Debe presentar preferencia al CO₂ en comparación con otros componentes gaseosos de la combustión (N₂, H₂O, NO_x, SO_x)⁴⁵.
- **Estabilidad del material:** cada MOF escogida para determinado proceso debe mantener sus propiedades físicas, químicas, elásticas y mecánicas durante largos periodos de operación⁴⁶.

5.2 TIPOS DE MOF

En el cuadro 1 se presenta algunas de las estructuras MOFs utilizadas para la adsorción selectiva del CO₂.

⁴⁵ CORTÉS SUÁREZ, Jonathan. Adsorción de CO₂ en composites de derivados de carbono y una red metal orgánica y su estabilidad en agua. Tesis de maestría. México: Universidad Autónoma Metropolitana, 2019. 76 p.

⁴⁶ Ibid., p.53

Cuadro 1. Capacidad de adsorción de CO₂ en materiales MOFs.

Nombre MOF	Formula química	Diámetro del poro [Å]	Área superficial BET [m ² /g]	T [°C]	P [bar]	Adsorción [mgCO ₂ /g(ads)]	Ref.
Mg-MOF-74	Mg ₂ (Ácido 2,5-dihidroxibenceno carboxílico) (H ₂ O) ₂	3 a 15	1640	24,85	2	350	47 48 49
MIL-101	Cr ₃ F(H ₂ O) ₂ O(Benceno-1,4-dicarboxilato) ₃	23 a 34	3314	31	50	401	50 51 52
MIL-53(Al)	Al (OH)(Benceno-1,4-dicarboxilato)	62.6	1519	31	25	306	53 54

⁴⁷ BLOCH, E. D., et al. Hydrocarbon separations in a metal-organic framework with open iron(ii) coordination sites. En: Science [en línea]. 29, marzo, 2012. vol. 335, no. 6076 [consultado el 1, mayo, 2022], p. 1606-1610. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1126/science.1217544>>. ISSN 1095-9203.

⁴⁸ YANG, Da-Ae, et al. CO₂ capture and conversion using Mg-MOF-74 prepared by a sonochemical method. En: Energy Environ. Sci. [en línea]. 2012. vol. 5, no. 4 [consultado el 18, abril, 2022], p. 6465-6473. Disponible en Internet : <<https://doi.org/10.1039/c1ee02234b>>. ISSN 1754-5706

⁴⁹ CAMPBELL, James y TOKAY, Begum. Controlling the size and shape of Mg-MOF-74 crystals to optimize film synthesis on alumina substrates. En: Microporous and Mesoporous Materials [en línea]. Octubre, 2017. vol. 251 [consultado el 3, marzo, 2022], p. 190-199. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.05.058>>. ISSN 1387-1811

⁵⁰ VILLEGAS-FERNÁNDEZ, Milton Horacio, et al. Una revisión general de las estructuras metal-orgánicas (MOF) dentro de la química inorgánica. En: Pádi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI [en línea]. 5, enero, 2021. vol. 8, no. 16 [consultado el 29, abril, 2022], p. 18-29. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.29057/icbi.v8i16.5775>>. ISSN 2007-6363

⁵¹ BRIONES GIL, David. Síntesis y modificación de materiales tipo MOF para la adsorción selectiva de dióxido de carbono. Tesis doctoral. Móstoles: Universidad Rey Juan Carlos, 2015. 302 p.

⁵² LEÓN-VELEZ, Ana y GUILLÉN-MENA, Vanessa. Energía contenida y emisiones de CO₂ en el proceso de fabricación del cemento en Ecuador. En: Ambiente Construido [en línea]. Julio, 2020. vol. 20, no. 3 [consultado el 13, abril, 2022], p. 611-625. Disponible en Internet : <<https://doi.org/10.1590/s1678-86212020000300448>>. ISSN 1678-8621

⁵³ BRIONES GIL, David. Op. Cit.

⁵⁴ ABID, Hussein Rasool, et al. Synthesis, characterization, and CO₂ adsorption of three metal-organic frameworks (MOFs): MIL-53, MIL-96, and amino-MIL-53. En: Polyhedron [en línea]. Diciembre, 2016. vol. 120 [consultado el 3, mayo, 2022], p. 103-111. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.06.034>>. ISSN 0277-5387

Nombre MOF	Formula química	Diámetro del poro [Å]	Área superficial BET [m ² /g]	T [°C]	P [bar]	Adsorción [mgCO ₂ /g(ads)]	Ref.
MIL-68(In)	In(OH)(Benceno-1,4-dicarboxilato)	6 y 16	1028	0-25	1,01	99	55
MOF-210	(Zn ₄ O) ₃ (BTE)4(BPDC) ₃	7 a 12	6240	25	50	2870	56 57
MOF-5	Zn ₄ O(1,4-bencenodicarboxilato) ₃	18.5	3800	25	0,15	5	58 59 60
UMCM-1	(Zn ₄ O) ₉ (Benceno-1,4-dicarboxilato)6(1,3,5-tri(4-carboxifenil) benceno) ₅	19 y 31	4100	25	24	527	61 62
ZIF-8	Zn(2-metilimidazolato) ₂	3.4	1135	25	1	43	63 64

⁵⁵ WU, Lei, et al. Impact of the functionalization onto structure transformation and gas adsorption of MIL-68(In). En: Royal Society Open Science [en línea]. Diciembre, 2018. vol. 5, no. 12 [consultado el 16, abril, 2022], p. 181378. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1098/rsos.181378>>. ISSN 2054-5703

⁵⁶ VILLEGAS-FERNÁNDEZ, Milton Horacio, et al. Op. Cit.

⁵⁷ FURUKAWA, Hiroyasu, et al. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. En: Science [en línea]. 29, agosto, 2013. vol. 341, no. 6149 [consultado el 19, abril, 2022], p. 1230444. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1126/science.1230444>>. ISSN 1095-9203

⁵⁸ MISHRA, Prashant, et al. Adsorption and separation of carbon dioxide using mil-53(al) metal-organic framework. En: Industrial & Engineering Chemistry Research [en línea]. 8, julio, 2014. vol. 53, no. 51 [consultado el 25, abril, 2022], p. 19747-19753. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1021/ie5006146>>. ISSN 1520-5045

⁵⁹ HE, Hongming, et al. Metal-Organic Frameworks for CO₂Chemical Transformations. En: Small [en línea]. 20, octubre, 2016. vol. 12, no. 46 [consultado el 19, abril, 2022], p. 6309-6324. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1002/smll.201602711>>. ISSN 1613-6810

⁶⁰ VILLEGAS-FERNÁNDEZ, Milton Horacio, et al. Op. Cit.

⁶¹ HE, Hongming, et al. Op. Cit.

⁶² BRIONES GIL, David. Op. Cit.

⁶³ BAUTISTA, Aguilar Walter 704238 y BAUTISTA, Aguilar Walter. Determinación de propiedades ópticas, eléctricas y caracterización morfológica de películas con estructuras metal orgánicas (mofs) para posibles aplicaciones en celdas solares [en línea]. Tesis de Maestría. [s.l.]: UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO, 2017 [consultado el 1, mayo, 2022]. Disponible en RI UAEMex: <<http://hdl.handle.net/20.500.11799/69413>>

⁶⁴ BRIONES GIL, David. Op. Cit.

Nombre MOF	Formula química	Diámetro del poro [Å]	Área superficial BET [m ² /g]	T [°C]	P [bar]	Adsorción [mgCO ₂ /g(ads)]	Ref.
MOF-200	Zn ₄ O (tribenzoato de 4,4',4''-(benceno-1,3,5-trioil-tris(benceno-4,1-diil))	20	4530	25	40-50	739	65 66 67 68
MOF-177	(Zn ₄ O) (4,4',4''-benceno-1,3,5-triil-tribenzoato) ₂	11.8	2000	25	0,15	6	69 70 71
MOF-205	(Zn ₄ O)4,4',44''-benceno-1,3,5-triilo -tribenzoato (BTB)/2,6-naftalenodicarboxilato (NDC)	48	4460	25	50	626	72 73
PCN-68	Cu ₂ (5,50-((50-(4-((3,5-dicarboxyphenyl) ethynyl)	17	5109	25	35	572	74 75

⁶⁵ SILVESTRE ALBERO, Ana, et al. Retos actuales para la captura y almacenamiento de CO₂. Anales de la Real Sociedad Española de Química. 2014, nro. 1. pp. 30-34

⁶⁶ NACIONES UNIDAS. El acuerdo de París | Naciones Unidas. United Nations [página web]. [Consultado el 2, mayo, 2022]. Disponible en Internet: <<https://www.un.org/es/climatechange/paris-agreement>>

⁶⁷ BRIONES GIL, David. Op. Cit.

⁶⁸ HUANG, Yue y KE, San Huang. Hydrogen storage in metal-organic frameworks. En: Applied Mechanics and Materials [en línea]. Abril, 2013. vol. 316-317 [consultado el 4, abril, 2022], p. 946-949. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amm.316-317.946>>. ISSN 1662-7482

⁶⁹ SILVESTRE ALBERO, Ana, et al. Op. Cit.

⁷⁰ BRIONES GIL, David. Op. Cit.

⁷¹ ULLAH, Sami, et al. Synthesis, and characterization of metal-organic frameworks -177 for static and dynamic adsorption behavior of CO₂ and CH₄. En: Microporous and Mesoporous Materials [en línea]. Noviembre, 2019. vol. 288 [consultado el 2, mayo, 2022], p. 109569. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109569>>. ISSN 1387-1811

⁷² BRIONES GIL, David. Op. Cit.

⁷³ FURUKAWA, Hiroyasu, et al. Op. Cit.

⁷⁴ BRIONES GIL, David. Op. Cit.

⁷⁵ MAKAL, Trevor A., et al. Methane storage in advanced porous materials. En: Chemical Society Reviews [en línea]. 2012. vol. 41, no. 23 [consultado el 4, mayo, 2022], p. 7761. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1039/c2cs35251f>>. ISSN 1460-4744

Nombre MOF	Formula química	Diámetro del poro [Å]	Área superficial BET [m ² /g]	T [°C]	P [bar]	Adsorción [mgCO ₂ /g(ads)]	Ref.
	phenyl)-[1,10:30,100-terphenyl]4,400-diyl)-bis(ethyne-2,1-diyl)) diisophthalate)						
HKUST-1	Cu ₃ (benzene-1,3,5-tricarboxylate) ₂	12	2211	30	40	401	76 77
UiO-66	Zr(benzene-1,4-dicarboxylate)	6	1018	30	18	243	78 79
MOF-199	Cu ₂ (benzene-1,3,5-tricarboxylate)	11.8	1448	30	25,7 6	206,59	80 81
MOF-107	Cu ₂ (f thiophenedicarboxylic acid,) ₂ (N, diethylformamida) ₂ (H ₂ O) (N, N'-diethylformamida) ₃	2,66	4508	25	45	1760	82

⁷⁶ BRIONES GIL, David. Op. Cit.

⁷⁷ MAKAL, Trevor A., et al. Op. Cit.

⁷⁸ BRIONES GIL, David. Op. Cit.

⁷⁹ MAKAL, Trevor A., et al. Op. Cit.

⁸⁰ NACIONES UNIDAS. Op. Cit.

⁸¹ GUPTA, Nishesh Kumar; BAE, Jiyeol y KIM, Kwang Soo. From MOF-199 Microrods to CuO Nanoparticles for Room-Temperature Desulfurization: Regeneration and Repurposing Spent Adsorbents as Sustainable Approaches. En: ACS Omega [en línea]. 22, septiembre, 2021. [Consultado el 4, mayo, 2022]. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03712>>. ISSN 2470-1343

⁸² 19) GIRALDO, Liliana; VARGAS, Diana Paola y MORENO-PIRAJÁN, Juan Carlos. Adsorción de dióxido de carbono a diferentes presiones sobre carbones activados obtenidos por activación química. En: Afinidad. Journal of Chemical Engineering Theoretical and Applied Chemistry [en línea]. 2014. vol. 71, no. 566 [consultado el 4, julio, 2022], p. 6. Disponible en Internet: <<https://raco.cat/index.php/afinidad/article/view/278366>>. ISSN 2296-2646.

Analizando el cuadro 1, se observa que en general las MOFs necesitan altas presiones para adsorber la mayor cantidad de CO₂, esto es favorable al aplicarlas en procesos de postcombustión, considerando que el gas de desecho es emitido a altas presiones y temperaturas en algunos procesos industriales⁸³. Por otra parte, los materiales MOFs tienen un amplio rango de temperaturas debido a su estabilidad térmica. Los valores de temperatura y presión indicados en el cuadro 1 pueden considerarse apropiados para lograr la máxima adsorción; sin embargo, las MOFs son capaces de adsorber en ciertos rangos de temperatura y presión donde el material no pierde su forma cristalina, manteniendo su resistencia térmica.

Se puede observar que las estructuras MOFs 177, 180, 200, 205, 210 y UMCM-1 tienen la misma unidad metálica en su estructura (Zn₄O). En este tipo de MOF su síntesis facilita la obtención de un material con porosidad alta como se destaca por los valores del área superficial BET del cuadro 1, la MOF-210 exhibe la mayor área: 6240 m²/g, favoreciendo la adsorción del CO₂ con un valor de 2870 (mg (CO₂)/g_(ads))⁸⁴.

Conforme con lo anterior, las estructuras MOFs se modifican mejorando sus propiedades de acuerdo con su utilización, en este caso para mejorar la porosidad de la MOF-177 se evaluaron otros tipos de ligandos para preparar la MOF 200 con el mismo nodo metálico⁸⁵.

En el caso de ZIF-8 (con topologías zeolíticas mediante el uso de imidazolatos como ligandos) y el Zn como nodo metálico muestra una capacidad de adsorción del CO₂ de 43 mg (CO₂)/g_(ads) a temperatura y presión normal, a pesar de tener un área BET considerable. Aunque, el ligando 2-metilimidazol presente en esta MOF fue quien

⁸³ BRIONES GIL, David. Síntesis y modificación de materiales tipo MOF para la adsorción selectiva de dióxido de carbono. Tesis doctoral. Móstoles: Universidad Rey Juan Carlos, 2015. 302 p.

⁸⁴ FURUKAWA, H., et al. Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks. En: Science [en línea]. 1, julio, 2010. vol. 329, no. 5990 [consultado el 4, mayo, 2022], p. 424-428. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1126/science.1192160>>. ISSN 1095-9203.

⁸⁵ Ibid., p.70

modificó considerablemente la adsorción de CO₂. Adicionalmente, se ha investigado el uso de grupos nitrogenados como el NO₂ en la estructura del ligando y se ha observado que su efecto fue incrementar la adsorción de la MOF ZIF-78 con un valor de 91 mg (CO₂) /g_(ads)⁸⁶.

En el caso de la estructura MIL-53, cuyo nombre proviene del “Materials Institute of Lavoisier”, demuestra un diámetro de poro de 62.6 Å, el cual por su mayor valor con respecto a las demás MOFs, ocasiona un mayor flujo de gas por su estructura favoreciendo una mayor captación de CO₂. De igual manera, esta MOF por sus componentes (nitrato de aluminio nonahidratado (Al (NO₃)₂·9H₂O, Al), ácido benceno 1,4-dicarboxílico (BDC), dimetilformamida (DMF)) usados en su síntesis genera una estructura flexible y con una estabilidad térmica superior a otras MOFs ya que puede tolerar temperaturas hasta 450 °C⁸⁷. Por el contrario, la estructura MIL-68 que posee una mayor adsorción de CO₂ a 0 °C a 1 bar, dispone en su estructura una porosidad apropiada, notable estabilidad y la existencia de sitios polares en la red. Se puede aumentar su captación de dióxido de carbono al mezclarlo en su preparación ligandos que contienen grupos funcionales como el NH₂, Br o NO₂⁸⁸.

La evaluación de la MOF-199, conocida como HKUST-1, Cu-BTC y Basolite C300⁸⁹, presentó diferentes capacidades de absorción al modificar la P de adsorción, ver el cuadro 1, debido que la adsorción aumentó con la presión indicando que esta variable influye de manera significativa en el material adsorbente.

⁸⁶ BRIONES. Op. cit., p.58.

⁸⁷ MISHRA, Prashant, et al. Adsorption and separation of carbon dioxide using mil-53(al) metal-organic framework. En: Industrial & Engineering Chemistry Research [en línea]. 8, julio, 2014. vol. 53, no. 51 [consultado el 3, mayo, 2022], p. 19747-19753. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1021/ie5006146>>. ISSN 1520-5045.

⁸⁸ BRIONES. Op. cit., p.58

⁸⁹ (38) NGUYEN THI, Thuy Van, et al. Synthesis of MOF-199 and application to CO 2 adsorption. En: Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology [en línea]. 1, julio, 2013. vol. 4, no. 3 [consultado el 3, mayo, 2022], p. 035016. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1088/2043-6262/4/3/035016>>. ISSN 2043-6262.

Se ha investigado mejorar la capacidad de adsorción de CO₂ de los materiales tipo MOF incluyendo en la síntesis estructuras con centros metálicos insaturados, tras la eliminación del disolvente de su esfera de coordinación, y su exposición hacia el interior de las cavidades porosas del material. Los centros metálicos insaturados tienen una alta carga positiva generando un elevado momento cuadrupolar y polarizabilidad de las moléculas de CO₂, hacia los centros metálicos actuando como centros selectivos de adsorción. Este comportamiento se contempla en la MOF-74-Mg, que tiene una alta capacidad de adsorción a baja presión y temperatura⁹⁰.

Otra manera de aumentar la capacidad de adsorción en los MOFs es mejorando la estabilidad, por lo cual se puede lograr creando uniones más fuertes entre el ion metálico y el ligado orgánico al emplear metales trivalentes o tetravalentes. Por ejemplo, la MOF UiO-66 sintetizado con Zr⁴⁺ crea un robusto nodo metálico que se destaca por su estabilidad en el agua⁹¹.

Se resalta el hecho que al escoger cualquier estructura para la captura de CO₂ requiere considerar su estabilidad a la humedad, así como el impacto de la humedad en la separación del CO₂ con los otros contaminantes generados en la combustión. Diversos estudios han planteado este parámetro y han determinado que la estructura MIL-101 es útil para la captura de CO₂ de los gases de combustión húmedos y puede emplearse en los procesos que contienen agua ya que esta MOF posee una alta estabilidad estructural y no absorbe los demás contaminantes en el proceso de combustión⁹².

Por último, es importante recalcar que las MOFs con superficies específicas mayores como MOF- 5 y MOF-177 no necesariamente adsorben una mayor

⁹⁰ BRIONES. Op. cit., p.70

⁹¹ Ibid., p.75

⁹² LIU, Qing, et al. Adsorption of Carbon Dioxide by MIL-101(Cr): Regeneration Conditions and Influence of Flue Gas Contaminants. En: Scientific Reports [en línea]. 10, octubre, 2013. vol. 3, no. 1 [consultado el 3, mayo, 2022]. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1038/srep02916>>. ISSN 2045-2322.

concentración de CO₂. Por lo tanto, es relevante conocer el papel que juegan la estructura en la síntesis del material y la interacción que tiene cada MOF con el CO₂⁹³.

5.3 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LAS MOFS FRENTE A OTROS ADSORBENTES

Hoy en día, las industrias disponen sistemas de burbujeo con aminas para absorber el CO₂, mediante un proceso ácido-base entre la molécula de CO₂ y las aminas, a pesar de que este procedimiento genera elevados costos de electricidad en la regeneración del solvente. Además, de la corrosión que produce las aminas en el equipo⁹⁴. Por lo tanto, el proceso de adsorción de gases en las estructuras MOFs podría ser altamente efectivo, en vista de que por la diferencia de tamaño o la forma de las moléculas de los gases que pasan por estos poros, queda atrapada la molécula que concuerda con el tamaño del poro realizando una adsorción selectiva. También, con las MOFs es posible incrementar la interacción de su superficie con la molécula de CO₂. Una forma es mediante la presencia de un metal básico en la superficie como el Mg, produciendo una interacción directa con el CO₂. Por consiguiente, se espera que la parte metálica que compone estas estructuras es muy relevante para definir el comportamiento de la adsorción, aparte de la estabilidad y regeneración de las MOFs.

Por otro lado, si se comparan los MOFs con otros materiales microporosos como las zeolitas, que son aluminio-silicatos porosos y cristalinos, podemos observar que tienen cierta similitud con los MOFs al poseer una elevada estabilidad térmica y química. Lamentablemente estas estructuras se tienden a saturar rápidamente con

⁹³ BRIONES. Op. cit., p.80

⁹⁴ SILVESTRE ALBERO, Ana, et al. Retos actuales para la captura y almacenamiento de CO₂. Anales de la Real Sociedad Española de Química. 2014, nro. 1. pp. 30-34

la humedad debido a su carácter hidrofílico, perdiendo poco a poco la capacidad de adsorber CO₂⁹⁵. Otro inconveniente que presentan las zeolitas es su química superficial ya que su atracción con el CO₂ es muy fuerte, generando que la desorción del CO₂ en el material se realice a altas temperaturas causando dificultades en la regeneración del material⁹⁶.

Otro beneficio de las MOFs está asociado a la regeneración de sus estructuras, siendo de gran utilidad en los procesos de absorción, porque no requiere el cambio de los lechos de manera frecuente. Cabe resaltar que una limitante que tienen algunas estructuras MOFs es su baja estabilidad mecánica frente a procesos que incluyan una alta presión⁹⁷.

En otro orden de ideas, otro material poroso que es capaz de adsorber el contaminante en cuestión es el carbón activado. Está constituido por grafito microporoso desorganizado, creando poros con dimensiones variables. Este material presenta una entalpia de adsorción más baja del CO₂ que las zeolitas, causando una menor adsorción del gas a bajas presiones, pero a medida que aumenta la presión aumenta su adsorción de CO₂. Esto se analiza en la siguiente gráfica⁹⁸:

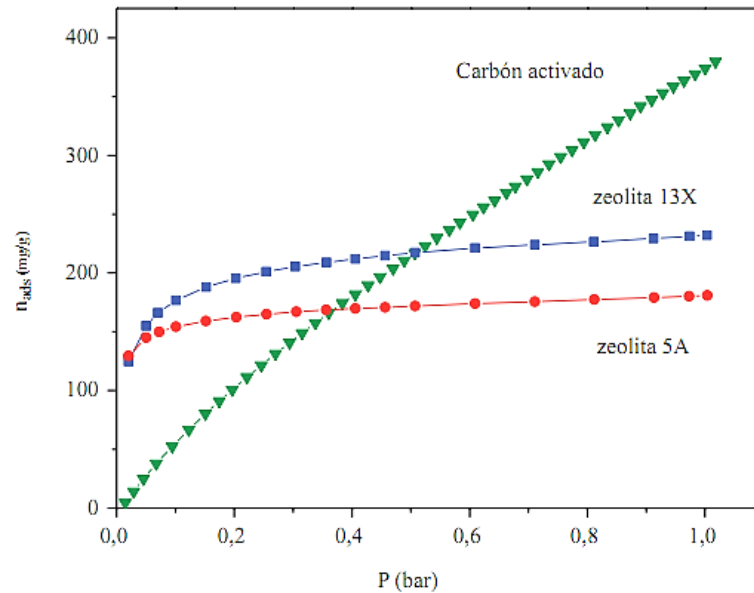
⁹⁵ SILVESTRE. Op. cit., p.10

⁹⁶ KONDURU, Naveen; LINDNER, Peter y ASSAF-ANID, Nada Marie. Curbing the greenhouse effect by carbon dioxide adsorption with Zeolite 13X. En: AIChE Journal [en línea]. 2007. vol. 53, no. 12 [consultado el 3, julio, 2022], p. 3137-3143. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1002/aic.11318>>. ISSN 1547-5905.

⁹⁷ ZHENG, Chengcheng, et al. Computational Study on the Influences of Framework Charges on CO₂ Uptake in Metal–Organic Frameworks. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2009, vol. 48, nro. 23. pp. 10479-10484.

⁹⁸ SILVESTRE. Op. cit., p.10

Figura 8. Capacidad de adsorción de CO₂ de las Zeolitas y el carbón activado a 0°C.



Fuente: SILVESTRE ALBERO, Ana, et al. Retos actuales para la captura y almacenamiento de CO₂. Anales de la Real Sociedad Española de Química. 2014, nro. 1. pp. 30-34.

Por medio del cuadro 2 que aparece a continuación, se observa algunas estructuras porosas que compiten con los MOFs en la adsorción de CO₂.

Cuadro 2. Materiales con propiedades adsorptivas de CO₂.

Nombre de la estructura porosa	Material de origen	Área superficial BET [m ² /g]	T [°C]	P [bar]	Adsorción [mgCO ₂ /g(ads)]
CAGP48	Carbón activado	1685	25	45	722
Sílice MCM-41-100	Sílice	826	25	45	646.8
Zeolita 13X	Zeolita	556	25	45	324.28
NoritAC	Carbón activado	1100	25	45	496.32

Nombre de la estructura porosa	Material de origen	Área superficial BET [m ² /g]	T [°C]	P [bar]	Adsorción [mgCO ₂ /g(ads)]
CAGP32	Carbón activado	1407	25	45	580

Fuente: elaboración propia, con base en, GIRALDO, Lilibiana; VARGAS, Diana Paola y MORENO-PIRAJÁN, Juan Carlos. Adsorción de dióxido de carbono a diferentes presiones sobre carbones activados obtenidos por activación química. En: Afinidad. Journal of Chemical Engineering Theoretical and Applied Chemistry [en línea]. 2014. vol. 71, no. 566 [consultado el 4, julio, 2022], p. 6. Disponible en Internet: <<https://raco.cat/index.php/afinidad/article/view/278366>>. ISSN 2296-2646.

Examinando la columna de adsorción de CO₂ del cuadro 2 con el cuadro 1, se observa que estos materiales porosos al compararse con las estructuras MOF, obtienen volúmenes de adsorción más bajos, el carbón activado obtiene valores más altos cuando se aumenta su presión o temperatura hasta cierto punto, ya que, habitualmente la desorción de CO₂ en estos materiales ocurre a altas presiones o temperaturas. Por esta razón, los MOFs implican mayores ventajas en el proceso de adsorción de CO₂⁹⁹.

No obstante, si se compara el carbón activado con las estructuras órgano metálicas, tienen ciertas similitudes estructurales, pero parten de materiales distintos, comúnmente el carbón se obtiene a partir de biomasa lignocelulósica que no es utilizada o que resulta como residuo, siendo una fuente económica de carbono, aunque el proceso para preparar carbón activado tiene una serie de pasos y

⁹⁹ GIRALDO, Lilibiana; VARGAS, Diana Paola y MORENO-PIRAJÁN, Juan Carlos. Adsorción de dióxido de carbono a diferentes presiones sobre carbones activados obtenidos por activación química. En: Afinidad. Journal of Chemical Engineering Theoretical and Applied Chemistry [en línea]. 2014. vol. 71, no. 566 [consultado el 4, julio, 2022], p. 6. Disponible en Internet: <<https://raco.cat/index.php/afinidad/article/view/278366>>. ISSN 2296-2646.

materiales que elevan el costo de este material. Sin embargo, se considera más económico la producción de carbón activado que de MOFs o las Zeolitas¹⁰⁰.

Una ventaja en utilizar los materiales MOFs es que es aplicable en diferentes etapas del proceso industrial ya sea en la pre-combustión o post combustión. Dependiendo de la etapa que se escoja es más sencillo o complejo separar el CO₂ de una mezcla de gases y su atracción con estas moléculas¹⁰¹. También hay que tener en cuenta otros factores como la humedad del proceso, presión y temperatura. Puesto que puede influir en las estructuras MOFs¹⁰².

Una desventaja que se presenta en estos materiales MOFs, es que muchos de ellos aún se encuentran en etapa de desarrollo a nivel de laboratorio y por el momento los costos para su escalamiento son elevados para una producción industrial. Además, algunas MOFs presentan baja estabilidad química, hidrotermal y térmica; impidiendo la formación de estos en “*pellets*” y aplicándolos a nivel industrial en presencia de humedad y cambios bruscos de temperatura¹⁰³.

¹⁰⁰ HERNÁNDEZ BARRETO, Diego Felipe. Estudio comparativo de la actividad fotocatalítica de composites de TiO₂, ZnO Y MOF-199 con carbón activado obtenido a partir de hojas de cebolla (*Allium fistulosum*). Trabajo de grado. Bogotá: Universidad de los Andes, 2018. 64 p.

¹⁰¹ SILVESTRE. Op. cit., p.10

¹⁰² ZHENG. Op. cit., p.11

¹⁰³ SILVESTRE. Op. cit., p.10

6. CONCLUSIONES

De acuerdo con la información recolectada, los materiales adsorbentes como lo son las MOFs son una de las tecnologías más prometedoras para mitigar una cantidad significativa de CO₂ en la atmósfera de manera selectiva. Estos materiales han sido desarrollados y mejorados en función del uso. Aunque todavía se encuentren en etapa de laboratorio y de pruebas piloto se espera que estos materiales impacten positivamente en el medio ambiente ya que tienen múltiples ventajas al utilizarlos.

La eficiencia en la adsorción de CO₂ de cada material MOF depende en gran medida de los componentes seleccionados para la síntesis. Entre las diferentes variables de síntesis (disolvente, pH, concentración, temperatura, tiempo, etc.) la elección del disolvente es uno de los parámetros más importantes, dado que la solubilidad y polaridad del disolvente con los ligandos orgánicos y las sales metálicas ayuda en el proceso de ensamble de la MOF. Asimismo, el disolvente asiste a coordinar el metal, constituyéndose en uno de los precursores básicos para producir la microporosidad en su estructura.

Para concluir, se recalca que los MOFs han generado un nuevo campo interdisciplinario al introducir componentes orgánicos en la estructura, aumentando las posibilidades de diseño estructural y desencadenando enormes mejoras de sus propiedades térmicas, mecánicas y químicas, dependiendo de los componentes (metal, ligando) de la síntesis. Lo cual promovió un gran interés de estos materiales, que se han venido perfeccionando sus propiedades adsorbentes a lo largo de los años.

7. RECOMENDACIONES

En la actualidad la captura de CO₂ es un paso importante para la mitigación del calentamiento global, por medio del uso de las MOFs se puede realizar de manera selectiva la adsorción, sin embargo, estas estructuras también pueden utilizarse en otras aplicaciones como la catálisis heterogénea que junto con otros compuestos son capaces de convertir el CO₂ en un producto primario para la síntesis de compuestos orgánicos en muchas industrias y no solo en su uso como adsorbentes del CO₂.

BIBLIOGRAFÍA

ABID, Hussein Rasool, et al. Synthesis, characterization, and CO₂ adsorption of three metal-organic frameworks (MOFs): MIL-53, MIL-96, and amino-MIL-53. En: Polyhedron [en línea]. Diciembre, 2016. vol. 120 [consultado el 3, mayo, 2022], p. 103-111. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.06.034>>. ISSN 0277-5387.

ANDREW AND PETERS, 2021: The Global Carbon Project's fossil CO₂ emissions dataset. Disponible en: Andrew and Peters, 2021.

BANCO MUNDIAL, BIRF AIF. Emisiones de CO₂ (kt) | Data. [En línea]. Banco Mundial BIRF AIF Datos. [Consultado: 29 de septiembre de 2021]. Disponible en: <https://datos.bancomundial.org/indicador/EN.ATM.CO2E.KT?contextual=emissions-by-gas>.

BAUTISTA, Aguilar Walter 704238 y BAUTISTA, Aguilar Walter. Determinación de propiedades ópticas, eléctricas y caracterización morfológica de películas con estructuras metal orgánicas (mofs) para posibles aplicaciones en celdas solares [en línea]. Tesis de Maestría. [s.l.]: UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO, 2017 [consultado el 1, mayo, 2022]. Disponible en RI UAEMex: <<http://hdl.handle.net/20.500.11799/69413>>.

BLOCH, E. D., et al. Hydrocarbon separations in a metal-organic framework with open iron(ii) coordination sites. En: Science [en línea]. 29, marzo, 2012. vol. 335, no. 6076 [consultado el 1, mayo, 2022], p. 1606-1610. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1126/science.1217544>>. ISSN 1095-9203.

BRIONES GIL, David. Síntesis y modificación de materiales tipo MOF para la adsorción selectiva de dióxido de carbono. Tesis doctoral. Móstoles: Universidad Rey Juan Carlos, 2015. 302 p.

CAMPBELL, James y TOKAY, Begum. Controlling the size and shape of Mg-MOF-74 crystals to optimize film synthesis on alumina substrates. En: Microporous and Mesoporous Materials [en línea]. Octubre, 2017. vol. 251 [consultado el 3, marzo, 2022], p. 190-199. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.05.058>>. ISSN 1387-1811.

CASTILLO GÓMEZ, Laura Andrea. Síntesis y modificaciones post-sintéticas covalentes del compuesto isorecticular metalorgánico IRMOF-3. Trabajo de grado. Bogotá: Universidad de los Andes, 2015. 51 p.

CHENG, Youdong, et al. Highly efficient CO₂ capture by mixed matrix membranes containing three-dimensional covalent organic framework fillers. Journal of Materials Chemistry A. 2019, vol. 7, no. 9. pp. 4549-4560

COLMENARES-ZERPA, Julio, et al. Preparación del compuesto Beta/MCM-41: un material con una isoterma de adsorción-desorción poco convencional. En: Avances en Química, Universidad de los Andes. 2020. vol. 15, no. 2, p. 41-47.

CORTÉS SUÁREZ, Jonathan. Adsorción de CO₂ en compositos de derivados de carbono y una red metal orgánica y su estabilidad en agua. Tesis de maestría. México: Universidad Autónoma Metropolitana, 2019. 76 p.

EUS EPA [Anónimo]. Emisiones de dióxido de carbono | US EPA [página web]. (23, junio, 2021). [Consultado el 13, abril, 2022]. Disponible en Internet: <<https://espanol.epa.gov/la-energia-y-el-medioambiente/emisiones-de-dioxido-de-carbono>>.

FRIEDLINGSTEIN et al.,2021: The Global Carbon Budget 2021, Earth System Science Data. Disponible en: <http://doi.org/10.5194/essd-2021-386>

FURUKAWA, H., et al. Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks. En: Science [en línea]. 1, julio, 2010. vol. 329, no. 5990 [consultado el 4, mayo, 2022], p. 424-428. Disponible en Internet : <<https://doi.org/10.1126/science.1192160>>. ISSN 1095-9203.

FURUKAWA, Hiroyasu, et al. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. En: Science [en línea]. 29, agosto, 2013. vol. 341, no. 6149 [consultado el 19, abril, 2022], p. 1230444. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1126/science.1230444>>. ISSN 1095-9203.

GÁNDARA, Felipe. Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades. Anales de la Real Sociedad Española de Química. 2012, nro. 3. pp. 190-196.

GAUTAM, Siddharth y COLE, David. CO2 Adsorption in Metal-Organic Framework Mg-MOF-74: Effects of Inter-Crystalline Space. En: Nanomaterials [en línea]. 17, noviembre, 2020. vol. 10, no. 11 [consultado el 6, marzo, 2022], p. 2274. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.3390/nano10112274>>. ISSN 2079-4991.

GIL, Abel. El mapa de los países que más CO2 generan por habitante. El Orden Mundial - EOM [página web]. (4, noviembre, 2021). [Consultado el 12, abril, 2022]. Disponible en Internet: <<https://elordenmundial.com/mapas-y-graficos/paises-mas-co2-generan-mundo/>>.

GIRALDO, Liliana; VARGAS, Diana Paola y MORENO-PIRAJÁN, Juan Carlos. Adsorción de dióxido de carbono a diferentes presiones sobre carbones activados obtenidos por activación química. En: Afinidad. Journal of Chemical Engineering

Theoretical and Applied Chemistry [en línea]. 2014. vol. 71, no. 566 [consultado el 4, julio, 2022], p. 6. Disponible en Internet: <<https://raco.cat/index.php/afinidad/article/view/278366>>. ISSN 2296-2646.

GUERRERO, Victor Varela, et al. HKUST-1 membranes on porous supports using secondary growth. En: Journal of Materials Chemistry [en línea]. 2010. vol. 20, no. 19 [consultado el 1, mayo, 2022], p. 3938. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1039/b924536g>>. ISSN 1364-5501.

GUPTA, Nishesh Kumar; BAE, Jiyeol y KIM, Kwang Soo. From MOF-199 Microrods to CuO Nanoparticles for Room-Temperature Desulfurization: Regeneration and Repurposing Spent Adsorbents as Sustainable Approaches. En: ACS Omega [en línea]. 22, septiembre, 2021. [Consultado el 4, mayo, 2022]. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03712>>. ISSN 2470-1343.

HAJILARY, Nasibeh; REZAKAZEMI, Mashallah y SHAHI, Aref. CO₂ emission reduction by zero flaring startup in gas refinery. En: Materials Science for Energy Technologies [en línea]. 2020. vol. 3 [consultado el 13, abril, 2022], p. 218-224. Disponible en Internet : <<https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.10.013>>. ISSN 2589-2991.

HE, Hongming, et al. Metal-Organic Frameworks for CO₂ Chemical Transformations. En: Small [en línea]. 20, octubre, 2016. vol. 12, no. 46 [consultado el 19, abril, 2022], p. 6309-6324. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1002/smll.201602711>>. ISSN 1613-6810.

HUANG, Yue y KE, San Huang. Hydrogen storage in metal-organic frameworks. En: Applied Mechanics and Materials [en línea]. Abril, 2013. vol. 316-317 [consultado el 4, abril, 2022], p. 946-949. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amm.316-317.946>>. ISSN 1662-7482.

IBERDROLA S.A. Acuerdos Internacionales Sobre El Cambio Climatico. Iberdrola [página web]. (3, diciembre, 2019). [Consultado el 26, mayo, 2022]. Disponible en Internet: <<https://www.iberdrola.com/sostenibilidad/acuerdos-internacionales-sobre-el-cambio-climatico>>.

KONDURU, Naveen; LINDNER, Peter y ASSAF-ANID, Nada Marie. Curbing the greenhouse effect by carbon dioxide adsorption with Zeolite 13X. En: AIChE Journal [en línea]. 2007. vol. 53, no. 12 [consultado el 3, julio, 2022], p. 3137-3143. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1002/aic.11318>>. ISSN 1547-5905.

LEÓN-VELEZ, Ana y GUILLÉN-MENA, Vanessa. Energía contenida y emisiones de CO₂ en el proceso de fabricación del cemento en Ecuador. En: Ambiente Construido [en línea]. Julio, 2020. vol. 20, no. 3 [consultado el 13, abril, 2022], p. 611-625. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1590/s1678-86212020000300448>>. ISSN 1678-8621.

LIU, Qing, et al. Adsorption of Carbon Dioxide by MIL-101(Cr): Regeneration Conditions and Influence of Flue Gas Contaminants. En: Scientific Reports [en línea]. 10, octubre, 2013. vol. 3, no. 1 [consultado el 3, mayo, 2022]. Disponible en Internet : <<https://doi.org/10.1038/srep02916>>. ISSN 2045-2322.

LU, Weigang, et al. Polyamine-Tethered porous polymer networks for carbon dioxide capture from flue gas. En: Angewandte Chemie [en línea]. 19, junio, 2012. vol. 124, no. 30 [consultado el 30, abril, 2022], p. 7598-7602. Disponible en Internet : <<https://doi.org/10.1002/ange.201202176>>. ISSN 0044-8249.

MAKAL, Trevor A., et al. Methane storage in advanced porous materials. En: Chemical Society Reviews [en línea]. 2012. vol. 41, no. 23 [consultado el 4, mayo, 2022], p. 7761. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1039/c2cs35251f>>. ISSN 1460-4744.

MERINO, Álvaro. ¿Qué países han emitido más CO2 entre 1751 y 2016? El Orden Mundial - EOM [página web]. (10, noviembre, 2019). [Consultado el 13, abril, 2022]. Disponible en Internet : <<https://elordenmundial.com/mapas-y-graficos/paises-emisiones-co2-1751-2016/>>.

MISHRA, Prashant, et al. Adsorption and separation of carbon dioxide using mil-53(al) metal-organic framework. En: Industrial & Engineering Chemistry Research [en línea]. 8, julio, 2014. vol. 53, no. 51 [consultado el 25, abril, 2022], p. 19747-19753. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1021/ie5006146>>. ISSN 1520-5045.

MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE. Gases Efecto Invernadero | Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. [En línea]. El ambiente es de todos. Minambiente. [Consultado: 18 de septiembre de 2021]. Disponible en: <https://www.minambiente.gov.co/index.php/component/content/article?id=462:planta-cambio-climatico-18>.

MINAMBIENTE. calculadora de carbono 2050 [Anónimo]. MINAMBIENTE [página web]. [Consultado el 25, junio, 2022]. Disponible en Internet: <<https://calculadora2050.minambiente.gov.co/>>.

MCKENNA, Julia. Un MOF sorbente en un rollo, una solución escalable para la captura de carbono a escala de gigatoneladas. Business Wire [página web]. (17, diciembre, 2021). [Consultado el 2, mayo, 2022]. Disponible en Internet: <<https://www.businesswire.com/news/home/20211216006032/es/>>.

NACIONES UNIDAS. El acuerdo de París | Naciones Unidas. United Nations [página web]. [Consultado el 2, mayo, 2022]. Disponible en Internet: <<https://www.un.org/es/climatechange/paris-agreement>>.

NGUYEN THI, Thuy Van, et al. Synthesis of MOF-199 and application to CO₂ adsorption. En: *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* [en línea]. 1, julio, 2013. vol. 4, no. 3 [consultado el 3, mayo, 2022], p. 035016. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1088/2043-6262/4/3/035016>>. ISSN 2043-6262.

QAZVINI, Omid T.; BABARAO, Ravichandar y TELFER, Shane G. Selective capture of carbon dioxide from hydrocarbons using a metal-organic framework. *Nature communications*. 2021, vol. 12, nro. 1. pp. 197

SADURNÍ, N. Confirmado, 2020 fue uno de los tres años más cálidos desde que se tienen registros. www.nationalgeographic.com.es [página web]. (26, agosto, 2021). [Consultado el 10, febrero, 2022]. Disponible en Internet: <https://www.nationalgeographic.com.es/ciencia/confirmado-2020-fue-uno-tres-anos-mas-calidos-que-se-tienen-registros_17257>.

SILVESTRE ALBERO, Ana, et al. Retos actuales para la captura y almacenamiento de CO₂. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*. 2014, nro. 1. pp. 30-34

SMITH, Robert Leo y SMITH, Thomas M. *Ecología*. Editado por Miguel Martín - Romo. 6a ed. Madrid: Pearson, 2007. 776 p. ISBN 978-84-7829-084-0.

SORRIBAS, S. y TÉLLEZ, C. MOFs: properties and application in more efficient separations. En: *Boletín del grupo español del carbón*. 2016. no. 41, p. 19-22.

TAN, J. C., et al. Anisotropic mechanical properties of polymorphic hybrid inorganic-organic framework materials with different dimensionalities. En: *Acta Materialia* [en línea]. Julio, 2009. vol. 57, no. 12 [consultado el 12, marzo, 2022], p. 3481-3496. Disponible en Internet : <<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.04.004>>. ISSN 1359-6454.

ULLAH, Sami, et al. Synthesis, and characterization of metal-organic frameworks - 177 for static and dynamic adsorption behavior of CO₂ and CH₄. En: Microporous and Mesoporous Materials [en línea]. Noviembre, 2019. vol. 288 [consultado el 2, mayo, 2022], p. 109569. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109569>>. ISSN 1387-1811.

URIARTE CANTOLLA, Antón. Historia del clima de la Tierra. 2a ed. España: País Vasco. Servicio Central de Publicaciones, 2003. 311 p. ISBN 978-84-457-2079-0.

VILLEGAS-FERNÁNDEZ, Milton Horacio, et al. Una revisión general de las estructuras metal-orgánicas (MOF) dentro de la química inorgánica. En: Pádi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI [en línea]. 5, enero, 2021. vol. 8, no. 16 [consultado el 29, abril, 2022], p. 18-29. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.29057/icbi.v8i16.5775>>. ISSN 2007-6363.

WU, Lei, et al. Impact of the functionalization onto structure transformation and gas adsorption of MIL-68(In). En: Royal Society Open Science [en línea]. Diciembre, 2018. vol. 5, no. 12 [consultado el 16, abril, 2022], p. 181378. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1098/rsos.181378>>. ISSN 2054-5703.

YANG, Da-Ae, et al. CO₂ capture and conversion using Mg-MOF-74 prepared by a sonochemical method. En: Energy Environ. Sci. [en línea]. 2012. vol. 5, no. 4 [consultado el 18, abril, 2022], p. 6465-6473. Disponible en Internet : <<https://doi.org/10.1039/c1ee02234b>>. ISSN 1754-5706.

ZHENG, Chengcheng, et al. Computational Study on the Influences of Framework Charges on CO₂ Uptake in Metal-Organic Frameworks. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2009, vol. 48, nro. 23. pp. 10479-10484.