

Conversión fotocatalítica de CO₂, usando materiales metal-orgánicos amino nano estructurados (NH₂-Nano-MOFs)

Acosta Zepeda Adrian^{1*}, Rojas García Elizabeth^{1,2}, Maubert Franco Ana Marisela¹

¹Área de Química de materiales, Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas, Av. San Pablo 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C. P. 02200, México.

²Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas ESIQIE, Av. Instituto Politécnico Nacional, Lindavista, Nueva Industrial Vallejo, Ciudad de México, C. P. 07738, México.

*Autor para correspondencia: adriaan.aaz@gmail.com

Recibido:

18/junio/2017

Aceptado:

1/septiembre/2017

Palabras clave

Fotocatálisis, MOF, UIO-66

Keywords

Photocatalysis,
MOF, UIO-66

RESUMEN

Recientemente se ha demostrado que las MOFs tienen buenas propiedades semiconductoras para su uso en reacciones fotocatalíticas. En este trabajo se usaron dos estructuras, Nano-UIO-66 (Zr) y Nano-NH₂ UIO-66 (Zr), los cuales fueron sintetizados por el método solvotermal variando los tiempos de reacción con el fin de reducir el tamaño de partícula. Los materiales fueron caracterizados mediante difracción de rayos-X, espectroscopia UV-Visible, FT-IR y Raman y fisisorción de nitrógeno a 77K. Los materiales obtenidos se evaluaron en un sistema semicontinuo, los productos de la evaluación se determinaron mediante cromatografía de gases. Los resultados de la caracterización muestran que la incorporación del grupo amino en la MOF no modifica la estructura de este material. La presencia del grupo amino en la MOF muestra un incremento en la actividad catalítica con respecto al convencional Nano-UIO-66 (Zr). Los resultados de la evaluación muestran una selectividad del catalizador hacia el metanol.

ABSTRACT

Recently, it has been shown that MOFs have good properties as semiconductors for use in photocatalytic reactions. In this work, Nano UIO-66(Zr) and Nano-NH₂ UIO-66 (Zr) was synthesized by solvothermal method at different reaction times in order to reduce the particle size. After, synthesized materials were characterized using X-ray diffraction, UV-Visible, Infrared, Raman spectroscopy, and N₂ adsorption-desorption at liquid N₂ at 77 K. The materials obtained were evaluated in a continuous system. The reaction products were determinate by gas chromatography. The results of the characterization showed that the incorporation of amino group in the MOF not show change in its structure. The presence of amino group in MOF increases its catalytic activity that than Nano-UIO-66 (Zr). The results of catalytic activity obtained showed that these materials are very active and selective to methanol.

Introducción

Actualmente, el calentamiento global es uno de los problemas ambientales más graves derivado del uso de combustibles fósiles, los cuales generan gases producto de la reacción de combustión. Uno de estos gases es el CO₂, el cual es un gas de efecto invernadero (GEI) y se encuentra también de forma natural en la atmósfera; sin embargo, la alta demanda de estos energéticos, la deforestación, el cambio de uso de suelo, entre otras actividades humanas, ha hecho que la concentración en la atmósfera se eleve contribuyendo así al calentamiento global.

El Banco Mundial estima que en 2011 la emisión mundial de CO₂ fue de 4.9 toneladas métricas per cápita (The World Bank). México en 2012 ocupó el décimo tercer lugar a nivel mundial en la emisión de toneladas de CO₂ a la atmósfera, derivadas de la quema de combustibles fósiles, con una aportación del 1.4% al total de las emisiones globales de este gas (Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2016). En el Foro de Davos, Suiza, celebrado en enero de 2010, México se comprometió a reducir sus emisiones GEI en un 20% para el 2020 y en un 50% para el 2050 (Secretaría de Energía, 2012), lo cual representa un reto para el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan cumplir con estas especificaciones y mitigar esta problemática en el país y en el mundo. La generación de energía por combustión de combustibles fósiles domina las emisiones de CO₂ y éstos se irán inevitablemente agotando. Por ello es necesario, por una parte, disminuir las emisiones de CO₂ y por otro lado producir combustibles como el metanol, etanol y metano. La reducción fotocatalítica de CO₂ y agua es una reacción que por un lado permitirá disminuir las emisiones de CO₂ y obtener productos como el metanol, etanol, metano e hidrógeno los cuales son considerados combustibles renovables que permitirían disminuir nuestra dependencia a los combustibles fósiles. Sin embargo, actualmente la necesidad más inmediata en esta tecnología es el desarrollo de fotocatalizadores sensibles a la luz visible.

Las estructuras metal orgánicas (MOFs por sus siglas en inglés), también conocidas como polímeros de coordinación porosos o PCP, son una clase de materiales porosos construidos a partir de nodos que contienen un metal (también conocidas como unidades de construcción secundarias, o SBUs por sus siglas en inglés) y ligandos orgánicos. Debido a su capacidad de ajuste estructural y funcional, el tema de las MOFs se ha convertido en una de las áreas de rápido crecimiento en la química (Kitagawa et al., 2014).

Estos materiales por lo general presentan hasta 10,000 m²g⁻¹ de superficie específica, y 1 cm³/g de volumen específico de poro, que se encuentran entre los valores más altos registrados para cualquier material. También tienen una estructura abierta muy amplia en la que el espacio libre disponible para las moléculas huésped puede alcanzar hasta el 90% del volumen del cristal (Rowsell, 2004).

Las MOFs están siendo de gran interés debido a que algunas presentan propiedades fotocatalíticas, las cuales permiten la formación de los portadores de carga (huecos h⁺ y electrones e⁻) que son producidos en la absorción de energía igual o mayor a la banda prohibida (E_g), que separa la banda de valencia (BV) de la banda de conducción (BC) (Teng, 2014).

Las MOF con propiedades fotosensibles pueden tener un papel activo pues los ligandos orgánicos pueden absorber fotones y convertir un estado excitado fotogenerado y transferir electrones por parte del ligando al centro metálico (Katrien et al., 2013; Nasalevich et al., 2015; Herme et al., 2015).

En la síntesis de las MOFs, los ligando más comunes son policarboxilatos aromáticos, pues debido a su exceso de electrones, después de absorber fotones pueden transferir éstos a los centros metálicos unidos a ellos (Maykel de Miguel et al., 2012; Katrien, 2014). Además, los ligandos tienen bandas de absorción intensas centradas a una longitud de onda de 250 nm y dependiendo de los sustituyentes, ésta se puede desplazar hasta los 300 nm e inclusive hasta la región en el visible por lo cual, el uso de materiales MOFs como fotocatalizadores es un campo muy amplio y emergente. La sustitución adecuada de ligantes permite diseñar una MOF que presente respuesta a la luz visible. Un claro ejemplo es la influencia de sustituir al grupo -NH₂ en el ligante orgánico ácido tereftálico (H₂BDC,) donde este grupo amino introduce estados de interbanda que absorbe en el espectro visible sin modificar la estructura cristalina de la MOF, ver figura 1.

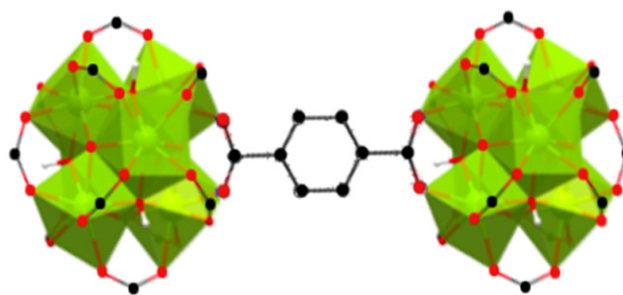


Figura 1. Estructuras hidroxiladas unidas mediante el ligante H₂BDC [UIO-66]

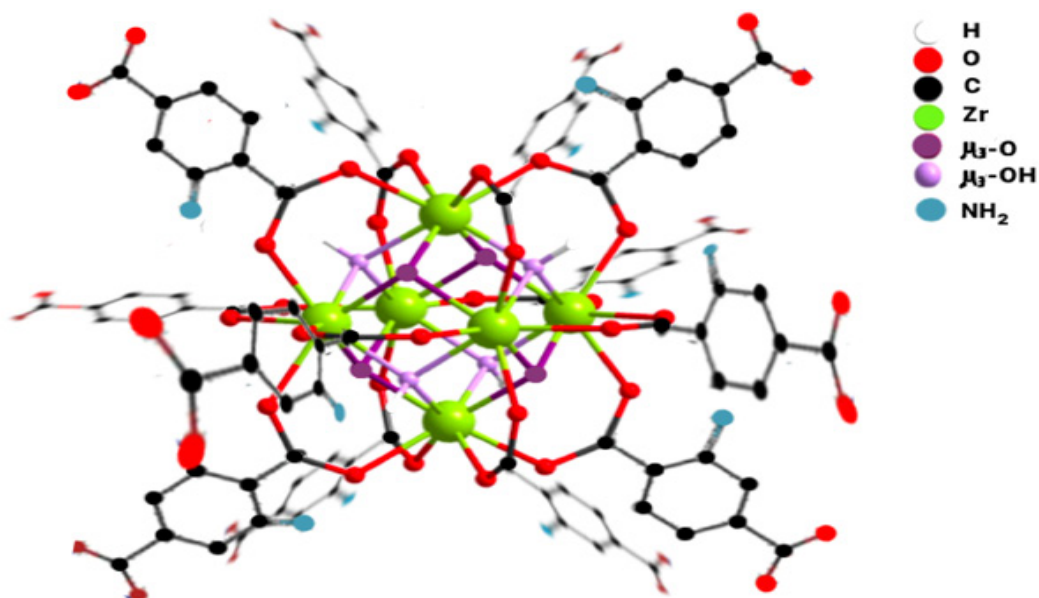


Figura 2. Representación esquemática de la estructura de $[Zr_6O_4(OH)_4]$ con NH_2BDC como ligante orgánico $[NH_2 UIO-66]$

La introducción del grupo amino permite una mayor absorción de fotones y por lo tanto un aumento en la eficiencia fotocatalítica para la fotorreducción de CO_2 . Otra razón que justifica el uso de las MOFs en la fotorreducción de CO_2 es la presencia de sitios abiertos de metal (metal-sites open) que mejoran el rendimiento, proporcionándoles un mecanismo para la separación de pares polares/no polares, tales como el CO_2/CH_4 . El mecanismo de adsorción selectiva puede ocurrir debido a la coordinación del CO_2 al centro metálico, es decir, $O=C=O \dots Cu^{2+}$ (Sabouni, 2014)

Algunos de los retos que se tienen a mejorar es la estabilidad térmica y química de las MOFs. Low y su equipo de trabajo han demostrado que la hidroestabilidad de las MOFs aumenta conforme aumenta la valencia del metal. Un ejemplo son las formadas con metales tetravalentes (Zr, Ti). (Low et al., 2009)

La MOF UiO-66 $[Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}]$ (Zr IV) tiene una forma hidroxilada y está construida de unidades hexanucleares $[Zr_6O_{32}]$ (Figura 2). El oxo-clúster $[Zr_6O_4(OH)_4]$ está interconectado a lo largo de los bordes por los carboxilatos de 12 ligandos BDC para formar una estructura cúbica, las estructuras 3D tienen cavidades tetraédricas y octaédricas. Cada átomo de Zr se encuentra en una geometría anti prismática-cuadrada.

En la figura 2 se puede observar un esquema de la estructura de $NH_2 UIO-66$, en la cual cada átomo de zirconio está coordinado con 8 átomos de oxígeno:

cuatro correspondientes a los oxígenos que a su vez están enlazados a un carbono proveniente del ligando orgánico (NH_2BDC), y alternativamente los otros cuatro corresponden a los grupos μ_3-O y μ_3-OH , que permiten la unión de los átomos metálicos de Zr en el centro del clúster (Cavka et al., 2008)

Metodología

Síntesis de los materiales

Se realizaron dos materiales; UIO-66 (Zr) y $NH_2 UIO-66$ (Zr). De los cuales se modificó el tiempo de síntesis para disminuir el tamaño de partícula y aumentar el rendimiento catalítico de la reacción. Para cada material se utilizaron tres tiempos de síntesis solvotérmica: 6, 12 y 20 horas.

Síntesis UIO-66

Se midieron 16.6 mL de DMF y 0.5533 g de H_2BDC y se mezclaron en un matraz de bola con agitación constante a temperatura ambiente hasta disolver. Posteriormente, se agregaron a la disolución anterior 1.0733 g de zirconio (IV) oxocloruro octahidratado ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $\geq 99.5\%$ Sigma Aldrich) y 0.2 mL de ácido clorhídrico (HCl, 36.5-38% J. T. Baker). La disolución anterior se colocó en un baño de arena con sistema de recirculación a 150 °C durante 6, 12 y 20 horas, para evitar que el DMF se evapore. El sólido obtenido se filtró y lavó dos veces con DMF y una vez con MeOH. Finalmente, el sólido

obtenido se secó a 100 °C durante 12 horas. (Horcajada et al., 2014).

Síntesis NH₂ UIO-66

Se llevó a cabo un procedimiento similar al de la síntesis de UIO-66, únicamente se realizó una corrección de peso molecular al utilizar NH₂ H₂BDC en lugar de H₂BDC, los cálculos para este paso se muestran a continuación:

$$\left(\frac{0.5533 \text{ g H}_2\text{BDC}}{166.13 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{H}_2\text{BDC}} \right) \left(181.15 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{NH}_2\text{H}_2\text{BDC} \right) = 0.6033 \text{ g NH}_2\text{H}_2\text{BDC}$$

Entonces para el caso del NH₂ UIO-66, se pesaron 0.6033g de NH₂ H₂BDC.

Caracterización

Se caracterizaron los seis materiales sintetizados (UIO-66; 6, 12 y 20 horas, y NH₂ UIO-66; 6, 12 y 20 horas) con las siguientes técnicas:

La estructura y tamaño de cristal se determinó mediante los análisis de difracción de rayos-X en un equipo Philips X'Pert y la herramienta *Scherrer calculator* del software *X'pert HighScore* respectivamente.

Las propiedades texturales de los materiales fueron obtenidas mediante la fisorción de nitrógeno a -196°C en un equipo BELSORP-Max de la marca BELJAPAN. El band gap de las muestras se determinó en un equipo de espectroscopia UV-Vis en el modo de reflectancia difusa. Los análisis de espectroscopia FTIR se realizaron en un equipo Thermo Scientific (Thermo) mediante el método de pastilla con KBr y finalmente para los análisis de espectroscopia Raman se utilizó un equipo Renishaw InVia.

Evaluación fotocatalítica

La evaluación fotocatalítica fue realizada con el estudio de la conversión de CO₂ y H₂O en productos de valor agregado como etanol, metanol y ácido fórmico. Ésta se realizó bajo radiación de luz UV con una lámpara UVGL-25 de 4W en una longitud de onda de 254 nm.

La reacción fotocatalítica se realizó utilizando 20 mg de catalizador, 10 mL/min de CO₂, 40 mL de DI-H₂O (pH de 5.3) en un reactor de cuarzo con agitación magnética constante. Primero se dejó agitando 30 minutos bajo condiciones de oscuridad para saturar el catalizador con CO₂, después de este tiempo se tomó una alícuota para su estudio, la cual se referenció como tiempo cero. Una

vez encendida la lámpara se tomaron alícuotas a los 10 y 30 minutos, y después cada hora hasta cumplir 8 horas de reacción. Las alícuotas fueron analizadas mediante un cromatógrafo de gases GC System HP 6890, equipado con un inyector Agilent Technologies 7683B (Figura 3).



Figura 3. Sistema de reacción en reactor Batch.

Resultados y discusión

Caracterización

En las figuras 4 y 5 se muestran los difractogramas de rayos-X (DRX) correspondientes a los materiales UIO-66; 20, 12 y 6 horas y NH₂ UIO-66; 20, 12 y 6 horas. En todos se pueden observar los patrones de difracción característicos de estos materiales, que también han sido reportados anteriormente por el grupo de Biswas (Biswas et al. 2013). Además, se aprecian picos bien definidos para UIO-66; 20 y 12 horas, así como para NH₂ UIO-66; 20 y 12 horas, que comprueban una buena cristalinidad de los materiales. Para los casos de la incorporación del grupo amino en el ligando orgánico, éste no modifica la estructura del UiO-66. Como lo describe el grupo Lillerud (Cavka et al., 2008).

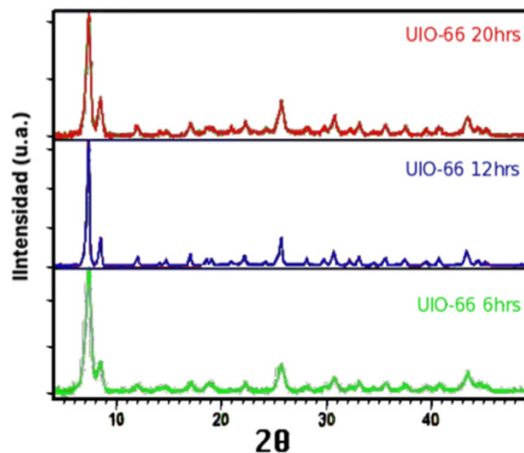


Figura 4. DRX para los tres tiempos de síntesis UIO-66.

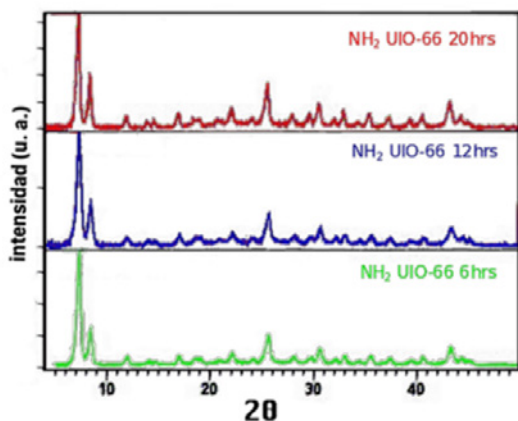


Figura 5. DRX para los tres tiempos de síntesis NH₂ UIO-66.

Se realizaron espectroscopias de infrarojo por transformada de Fourier (FTIR) para caracterizar los materiales (Figuras 6 y 7). En ambas figuras se muestran los mismos espectros para todos los tiempos correspondientes a cada material. Los picos de absorción que se encuentran entre 650 y 1700 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones de los ligandos orgánicos BDC; las vibraciones entre 650 y 900 cm⁻¹ son asignadas a las vibraciones de flexión fuera del plano del enlace C-H y a 1140 cm⁻¹ las flexiones dentro del plano. Además, entre 1430 y 1625 cm⁻¹ se encuentra el modo de estiramiento entre enlaces C-C.

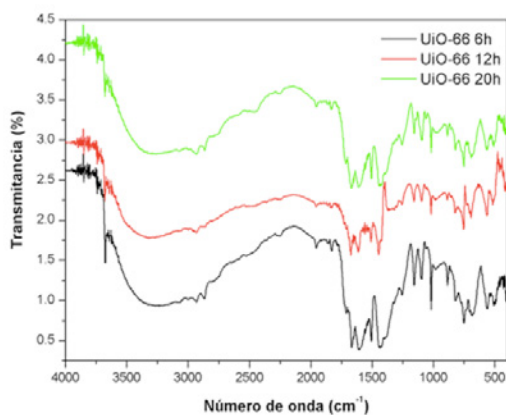


Figura 6. Espectroscopia FT-IR UIO-66 para los tres tiempos de síntesis.

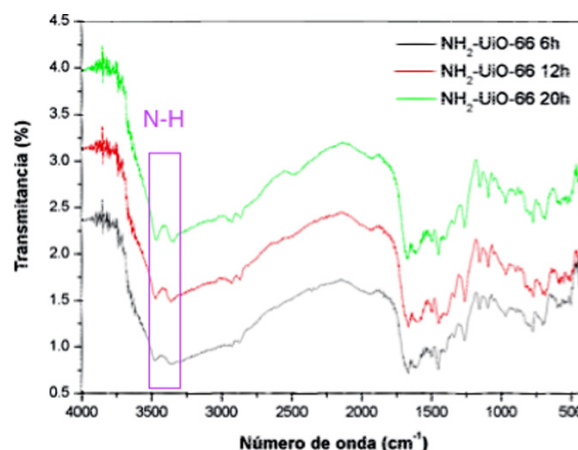


Figura 7 Espectroscopia FT-IR NH₂ UIO-66 para los tres tiempos de síntesis.

En la figura 8 se observan en 3441 y 3379 cm⁻¹ los picos de absorción correspondientes a enlaces N-H del grupo amino. (Kandiah et al., 2010).

Además, el análisis de espectroscopia Raman (Figura 9) muestran en la región de 650 a 1700 cm⁻¹ los picos correspondientes al ligando orgánico, mientras los correspondientes a la parte metálica están por debajo de 600 cm⁻¹. En la región de 650 a 1140 cm⁻¹ se encuentran los picos correspondientes a las vibraciones C-H y de 1430 a 1625 cm⁻¹ los correspondientes a las vibraciones de C-C. En el caso del espectro Raman del NH₂-UIO-66 no se logra observar el pico a 650 cm⁻¹, el material es fluorescente y se pierden un poco la intensidad de las señales. (Liang et al., 2017)

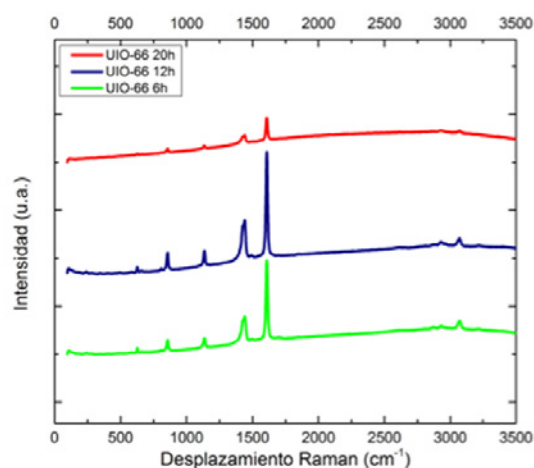


Figura 8. Espectroscopia Raman UIO-66 para los tres tiempos de síntesis.

Tabla 1. Propiedades texturales y brecha energética de UIO-66 y NH₂ UIO-66.

Muestra	Brecha energética directa (eV)	Brecha energética indirecta (eV)	Tamaño de partícula (nm)	Área BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (nm)
UIO-66 6hrs	3.86	4.03	25.3	740	1.118	6.0
UIO-66 12hrs	3.94	4.13	40.4	775.4	0.665	3.4
UIO-66 20hrs	3.92	4.05	57.7	1316.3	2.095	6.3
NH ₂ UIO-66 6hrs	2.81	3.0	33.7	500.4	1.279	10.2
NH ₂ UIO-66 12hrs	2.82	3.0	25.3	1134.3	2.523	8.9
NH ₂ UIO-66 20hrs	2.83	3.03	134.9	680.1	1.023	6.0

Los resultados de la espectroscopia UV-Vis para UIO-66 (Figura 9) muestran una primera banda de absorción alrededor de 325 nm, la cual es atribuida a los transportadores de carga de los átomos de O a los de Zr (transferencia ligando-metal) (Liang et al., 2017). Para NH₂ UIO-66 la primer banda de absorción se muestra desde la región visible a unos 440 nm (Figura 9), esto indica la influencia del grupo amino en el material, el cual incorpora un grupo cromóforo dándole una tonalidad amarilla al material (Kim et al., 2013).

Además, para los dos materiales se logran observar ligeros desplazamientos en las bandas de absorción correspondientes a cada tiempo de síntesis. Esto también se puede observar en la tabla 1, donde los valores de la brecha energética varían con respecto al tamaño de partícula.

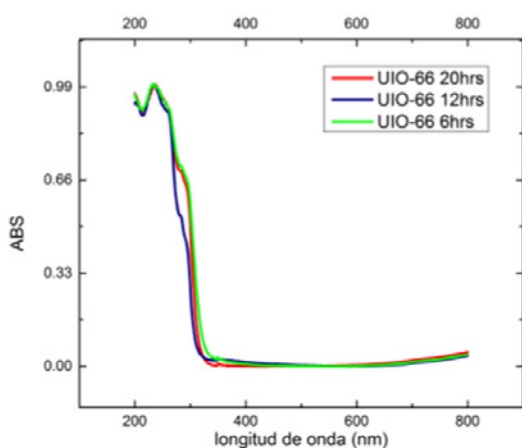


Figura 9. Espectroscopia UV-Vis UIO-66 para los tres tiempos de síntesis.

La incorporación del grupo amino disminuyó considerablemente los valores de la brecha energética;

obteniendo el menor valor para NH₂ UIO-66 6 h de 2.81 y 3.0 eV directa e indirectamente, respectivamente (Figura 10).

Fu Y. y su equipo de trabajo han descrito el mecanismo de transferencia de electrones ligando orgánico-clúster metálico en las NH₂-MOFs; el grupo amino genera un efecto antena captora de fotones, de tal manera que por un lado el ligando orgánico permite absorber la luz y también transfiere los portadores de carga fotoexcitados hasta el clúster metálico, ellos en su publicación comprobaron que hay una reducción del metal tetravalente (Ti) por el electrón proveniente del ligando orgánico (Fu et al., 2011), y que para este caso hay una reducción de Zr (IV) a Zr (III), lo que permite que el CO₂ de la reacción fotocatalítica sea reducido.

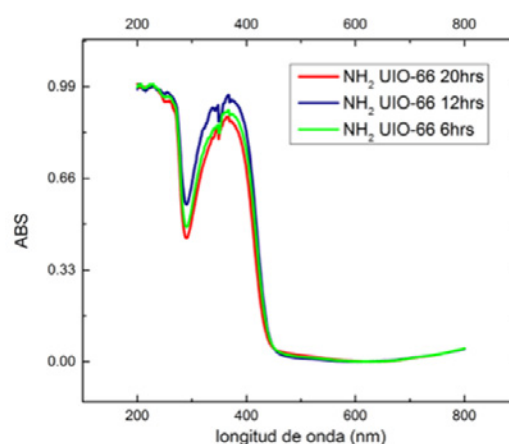


Figura 10. Espectroscopia UV-Vis NH₂ UIO-66 para los tres tiempos de síntesis.

La Figura 11 muestra las isotermas de adsorción de CO₂ a 1 atm y 298 K, en las cuales podemos observar que las

isotermas que presentan mayor adsorción de CO₂ son la sintetizadas en 6 horas para ambos materiales NH₂ UIO-66 6 h (34 cm³/g) y UIO-66 20 horas (32 cm³/g).

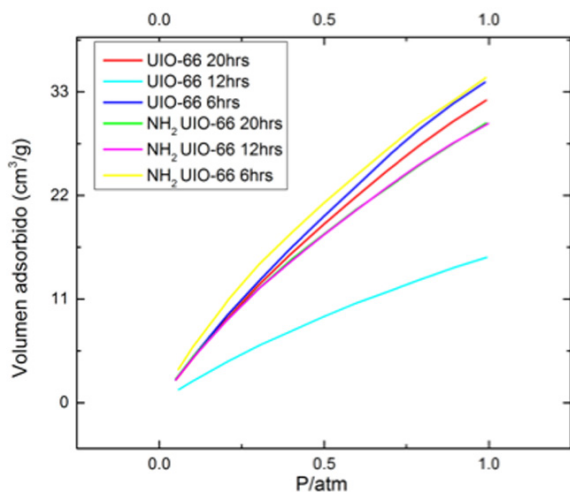


Figura 11. Isotermas de adsorción de CO₂ (1atm, 298 K).

Evaluación fotocatalítica

Los dos materiales que mayor actividad fotocatalítica mostraron fueron el NH₂ UIO-66 6 h y UIO-66 6h (Tabla 2).

Estos materiales mostraron ser selectivos a la producción de metanol (MeOH) y en menor proporción a etanol (EtOH) (Tabla2). Además, es importante observar que la incorporación del grupo amino permite incrementar considerablemente su actividad y selectividad hacia MeOH.

El NH₂ UIO-66 6 h, presentó además la mayor cantidad de CO₂ adsorbido (Figura 13) y si bien no es el que tiene el menor tamaño de partícula (Tabla 1), si presenta el menor valor de brecha energética.

EL UIO-66 6 h fue el que presentó el menor tamaño de partícula de todos los materiales de este tipo, así los menores valores de brecha energética.

Las figuras 12 y 13 muestran la actividad catalítica durante las ocho horas de reacción. Siendo así la mayor actividad durante la primera hora de reacción.

Tabla 2. Mayores actividades mostradas para cada uno de los materiales y productos de reacción obtenidos.

Muestra	Producción (micromoles /gcat*h)		
	MeOH	EtOH	Ácido fórmico
UiO-66 6h	41.2	9.4	0
UiO-66 12h	476.46	5.4	0
UiO-66 20h	413.89	610.75	24.63
NH2-UiO-66 6h	1437.75	205	31.93
NH2-UiO-66 12h	211.09	12.96	0
NH2-UiO-66 20h	834.41	536.91	31.82

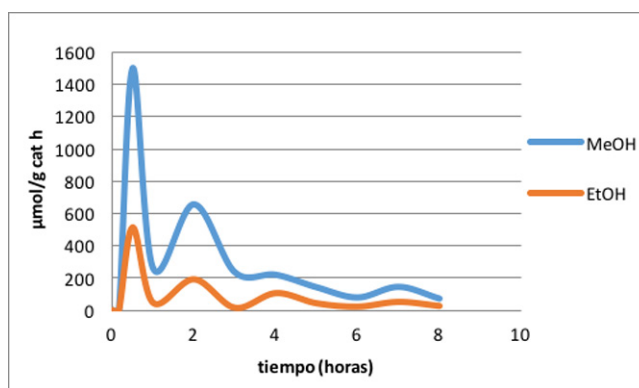


Figura 12. Actividad catalítica de UIO-66 con 6 h de síntesis.

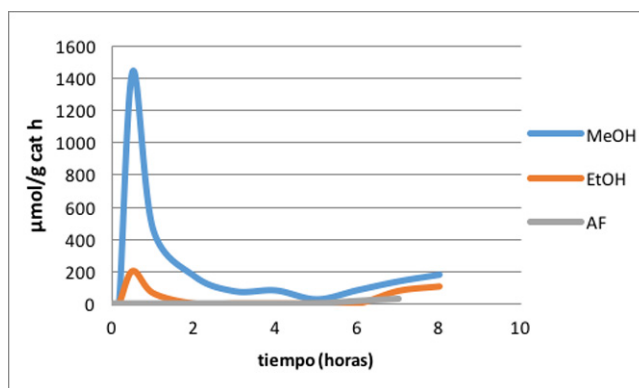


Figura 13. Actividad catalítica de NH₂ UIO-66 con 6 h de síntesis.

Conclusiones

El material que mostró más actividad catalítica fue el NH₂-UiO-66 6h, con un tamaño de partícula de 33.7nm, lo que muestra que la incorporación del grupo amino y

un menor tiempo de síntesis por el método solvotermal mejora significativamente el proceso de conversión de CO_2 , así como una disminución de la banda prohibida. La adición del grupo amino permite captar fotones de la luz y dirigirlos a los sitios de reacción, lo cual mejora considerablemente la actividad, acompañada de una disminución de la banda prohibida y mayor capacidad de adsorción de CO_2 .

Los resultados obtenidos en este trabajo son un aporte importante ya que al disminuir el tiempo de síntesis solvotérmica del material, también se están reduciendo el gasto energético y los costos de producción que esto conlleva.

Agradecimientos

Al CONACYT por la beca otorgada para la realización de este trabajo.

A cada una de las personas que con su esfuerzo diario colaboraron en la realización de este trabajo.

Referencias

Abbasi A. T. S. (2012). A three-dimensional highly stable cobalt (II) metal-organic framework based on terephthalic acid: synthesis, crystal structure, thermal and physical properties. *Metal Chem.*, 679-685.

Cavka H. J., Jakobsen S., Olsbye U., Guillou N., Lamberti C., Bordiga S., and Lillerud K. (2008) A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 13850–13851

Florence R., Horcajada P. (2014). In Situ Energy-Dispersive X-ray Diffraction for the Synthesis Optimization and Scale-up of the Porous Zirconium Terephthalate UiO-66. *American Chemical Society*, 53, 2491–2500

Fu Y., Sun D., Chen Y., Huang R., Ding Z., Fu X., y Li Z. (2011). An Amine-Functionalized Titanium Metal-Organic Framework Photocatalyst with Visible-Light-Induced Activity for CO_2 Reduction. *Angew. Chem. Int.*, 51, 3364–3367

Herme G. Baldovi, M. K. (2015). Transient absorption spectroscopy and photochemical reactivity of CAU-8. *Journal of Materials Chemistry C*, 3, 3607-3613.

Horike S. (2009). Soft porous crystals. *Nature Chemistry*, 1, 695.

Kandiah M., Usseglio S., Svelle S., Olsbye U., Lillerud K., y Tilset M. (2010). Post-synthetic modification of the metal-organic framework compound UiO-66. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 9848–9851.

Katrien G. M., Laurier, F. V. (2013). Iron (III)-Based Metal-Organic Frameworks as Visible Light Photocatalysts. *American Chemical Society*, 135, 14488 –14491.

Katrien G. M., Laurier E. F. (2014). Delayed electron-hole pair recombination in iron (III)-oxo metal-organic frameworks. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5044 - 5047.

Kim S., Kim J., Kim Hee-Young, Cho H., Ahn W. (2013). Adsorption/catalytic properties of MIL-125 and NH_2 -MIL-125. *Catalysis Today* 204 (2013) 85– 93

Kitagawa, H.C. (2014). Metal-Organic Frameworks (MOFs). *The Royal Society of Chemistry*, 5415-5418.

Low J. J., Benin I., Jakubczak P., Jennifer F. Abrahamian, Syed A. Faheem, y Richard R. Willis. (2009). Virtual high throughput screening confirmed experimentally: porous coordination polymer hydration. *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 15834–15842.

Liang Q., Zhang M., Zhang Z., Liu C., Xu S., Li Z. (2017). Zinc phthalocyanine coupled with UiO-66 (NH_2) via a facile condensation process for enhanced visible-light-driven photocatalysis. *Journal of Alloys and Compounds* 690, 123-130.

M. A. Nasalevich, a. R.-F. (2015). Co@ NH_2 -MIL-125 (Ti): cobaloxime-derived metal-organic framework-based composite for light-driven H_2 production. *Energy & Environmental Science*, 8, 364–375.

Maykel de Miguel, F. R. (2012). Evidence of Photoinduced Charge Separation in the Metal-Organic Framework MIL-125(Ti)- NH_2 . *Chem. Phys. Chem.*, 13, 3651 – 3654.

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

Secretaría Del Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2016). *Guía de Usuario: Registro Nacional de Emisiones (RENE)*. Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales, México.

Secretaría de Energía. (2012). *Atlas de Almacenamiento Geológico de CO_2* , México. México.



Sabouni R. (2014). Carbon dioxide capturing technologies: a review focusing on metal organic framework materials (MOFs). *Environ Sci. Pollut. Res. Int.*, 8, 5427–5449.

Shyam B., Pascal Van Der V. (2013) A General Strategy for the Synthesis of Functionalized UiO-66 Frameworks: Characterization, Stability and CO₂ Adsorption Properties, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2154–2160.

Teng Zhang W. L. (2014). Metal–organic frameworks for artificial photosynthesis and photocatalysis. *The Royal Society of Chemistry*, 43: 5982 – 5993.

The World Bank. (s.f.). *The World Bank dates*. Obtenido: <http://datos.bancomundial.org/indicador/EN.ATM.CO2E.PC?locations=MX>.