



Estructuración de armazones organometálicos en monolitos para aplicaciones medioambientales

Alan A. Rico-Barragán^a, Emmanuel Bretón-Jiménez, Eduardo Soto-Regalado^a, Margarita Loredo-Cancino^a, Nancy Davila-Guzman^{a*}

^aUniversidad Autónoma de Nuevo León, Av. Universidad S/N, Cd. Universitaria, San Nicolas de los Garza, Nuevo León, CP 66455, México.

*nancy.davilagz@uanl.edu.mx

Recibido 24 enero 2022, Aceptado 30 mayo 2022

Resumen

Los armazones organometálicos (MOF) -materiales cristalinos en polvo con altas áreas superficiales y porosidades- han encontrado enormes aplicaciones en el almacenamiento, separación, purificación, energía, catálisis y en el suministro de fármacos. Se han empleado varias técnicas para obtener MOF estructurados con el fin de reducir las caídas de presión, el ensuciamiento y la obstrucción, cuando se utilizan en lechos empacados. La extrusión es la técnica más utilizada para la obtención de estructuras monolíticas, mientras que la impresión tridimensional para obtener monolitos de MOF ha surgido en los últimos años. Este trabajo es una recopilación de los estudios más recientes en la estructuración de MOF en monolitos y sus usos para la eliminación de contaminantes del aire y del agua.

Palabras clave: Armazones organometálicos; estructuración; monolitos; impresión 3D; MOF.

Abstract

Metal-organic frameworks (MOF) -powder crystalline materials with high surface areas and porosities- have found tremendous applications in storage, separation, purification, energy, catalysis, and drug delivery. Several techniques have been employed to obtain structured MOF to reduce high-pressure drops, fouling and obstruction, when used in packed beds. Extrusion is the technique most used to obtain monolithic structures while the three-dimensional printing technique has emerged recently to obtain MOF monolith with desired and tailor-made properties. This work is a compilation of the most recent studies on the structuring of MOFs in monoliths and their uses for the removal of air and water pollutants.

Keywords: Metal-organic frameworks; structuring; monoliths; 3D-printing; MOF.

1. Introducción

La contaminación ambiental es un problema global que ha atraído la atención de los científicos de todo el mundo [1]. Las tecnologías actuales para eliminar los contaminantes del aire y el agua incluyen el proceso de adsorción debido a su alta eficiencia y fácil funcionamiento. El carbón activado, las zeolitas y las resinas poliméricas son los materiales más comunes en los procesos de adsorción. Recientemente, se ha investigado una nueva clase de materiales conocidos como armazones organometálicos (MOF) por su potencial para controlar o reducir la contaminación ambiental [2-4]. Los MOF tienen altas áreas superficiales (hasta 8.000 m²/g), estabilidad térmica y química, diferentes funcionalidades y tamaños de poro, lo que permite su aplicación en la eliminación de contaminantes ambientales en fase líquida y gaseosa [5]. Sin embargo,

la síntesis de MOF produce materiales en forma de polvo con tamaños de partícula entre 100 nm y 50 μm, que pueden causar caídas de presión, obstrucción y ensuciamiento, cuando se utilizan en columnas empacadas a escala industrial [6]. Por esta razón, los materiales adsorbentes en polvo se procesan en pellets o fibras, aunque siguen presentando desafíos en la resistencia a la abrasión que pueden causar una disminución en la eficiencia del proceso de adsorción. Además, las partículas adsorbentes pueden estructurarse en monolitos para superar las limitaciones de los diseños tradicionales. Los monolitos son materiales estructurados con canales paralelos al flujo, en los que la forma y el tamaño de los canales, así como la densidad por área de la sección transversal, son controlables [7]. Para preparar estructuras monolíticas, se ha empleado recientemente la impresión 3D, que es una técnica de manufactura aditiva para la fabricación de una amplia variedad de estructuras



y geometrías complejas a partir de datos de modelos tridimensionales. Entre las principales ventajas de la impresión 3D de monolitos se encuentran la alta productividad y los bajos costos de fabricación [8]. Sin embargo, es necesario un estudio a profundidad de las propiedades reológicas que rigen la impresión 3D de monolitos de MOF para potenciar el uso de materiales adsorbentes estructurados para el control de la contaminación ambiental. Valizadeh et al. [9] y, más recientemente, Liu et al. [10] ofrecen una revisión bibliográfica exhaustiva sobre la conformación de los armazones organometálicos; si bien, analizan brevemente las estructuras monolíticas mediante extrusión e impresión 3D. Aquí se presenta los avances actuales en la síntesis, caracterización y aplicación medioambiental de los armazones organometálicos estructurados en formas monolíticas.

2. Monolitos

Los monolitos se fabrican mediante diferentes procesos, uno de los cuales es el proceso de extrusión convencional, que es una tecnología importante para la fabricación de diversos perfiles ampliamente utilizados en varias áreas. En comparación con otras metodologías de conformación, la extrusión es una tecnología de conformación de alta eficiencia, continua y de bajo costo. Los materiales utilizados en este proceso incluyen MOF, aglutinantes y plastificantes.

Se necesita un agente aglutinante para garantizar la estabilidad mecánica de la estructura monolítica [11]. En 2015, Hong et al. sintetizaron el MIL-101(Cr) y lo inmovilizaron en monolitos utilizando la técnica de extrusión de pasta. Utilizando un extrusor de un solo tornillo, el polvo de MOF, el agua y la arcilla de bentonita (agente aglutinante) se combinaron y mezclaron para hacer una pasta manejable que se extruyó en una estructura monolítica. Los monolitos de MOF se transfirieron a una cámara ambiental antes de calentarlos a 150 °C durante unas 33 horas para formar un monolito mecánicamente estable. Finalmente, los MOF-monolitos presentaron canales cuadrados con un grosor de pared similar de 0,90 mm y 7,00 cm de longitud. Otro MOF que se inmovilizó en forma monolítica es el $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$. Kuşgens et al. utilizaron una resina de silicona (Silres MSE 100) como agente aglutinante, y se aplicó metilhidroxipropilcelulosa como plastificante [3]. Al principio, todas las sustancias se mezclaron en una amasadora a escala de laboratorio hasta obtener una pasta homogénea. A continuación, la pasta se extruyó con una extrusora de pistón. Posteriormente, se cortó la estructura en trozos de 20 cm, que se trataron mediante secado por microondas durante 20 minutos. Los monolitos se secaron a 120°C durante varias horas. Recientemente, Hong et al. también utilizaron la técnica de extrusión de pasta para formar monolitos de MIL-101(Cr); al principio, el MIL-101(Cr) y el polvo de bentonita de calcio se mezclaron en agua [12]. Se dejó eliminar el exceso de agua de la pasta a temperatura ambiente. Una

vez que la pasta tenía un aspecto manejable, se extruyó a través de una extrusora de un solo tornillo para formar los monolitos. A continuación, el monolito obtenido se secó en una cámara (5°C y >95% de humedad relativa) durante siete días. A continuación, los monolitos de MIL-101(Cr) se mantuvieron a 205°C durante al menos 33 h y, finalmente, se enfriaron a temperatura ambiente. Los monolitos presentaban canales cuadrados con idéntico grosor de pared, un diámetro de canal de 0,90 mm y una longitud de 10 cm. Otro método que se utilizó para producir monolitos de MOF es la técnica de separación de fases. Hastürk et al. aplicaron una solución de ácido polivinílico (PVA) con una concentración de 60 g/L con una cantidad específica de MIL-101(Cr) [13]. La suspensión se mezcló a fondo durante unas horas, hasta que volvió a ser una mezcla homogénea. Después, se añadió a la mezcla una pequeña cantidad de acetona. La solución se mantuvo a temperatura ambiente durante 2 días hasta que se produjo la separación de fases y el desarrollo de un monolito. El monolito producido se lavó en acetona varias veces antes de ser secado al vacío durante la noche.

El crecimiento de los cristales de MOF en estructuras huecas es otro enfoque para dar forma a los MOF. Un ejemplo de ello es el estudio de Ramos-Fernández et al. que utilizaron un sustrato monolítico de cordierita cilíndrica y el MIL-101(Cr) en dos procedimientos diferentes. En primer lugar, se sumergió el monolito en una solución de NaOH (0.1M), seguido de la inmersión en una suspensión de α -alúmina, se evacuó la humedad del monolito y, finalmente, se calcinaron las estructuras a 1000 °C durante 4 h y se sembraron con un MOF en suspensión (1 % en peso en etanol). Otro crecimiento se llevó a cabo en un reactor autoclave (8 h, 220 °C) bajo rotación. El segundo procedimiento sólo tuvo la modificación en el paso de calcinación, que ahora se hizo a 400 °C. Finalmente, se obtuvieron dos monolitos recubiertos con MIL-101(Cr) [13]. Otro ejemplo de crecimiento de cristales de MOF en monolito de cordierita fue realizado por Lawson et al. utilizando MOF-74(Ni) y UTSA-16(Co), también se aplicaron dos procedimientos de crecimiento, en este caso la cantidad de MOF fue cercana al 76% y 80% respectivamente, pero el área específica total fue del 20% y 30% del polvo de MOF [14].

Además, los monolitos de MOF pueden formarse mediante un procedimiento mecánico, que es un proceso en el que un material suelto se vuelve más cohesivo a medida que aumenta la presión aplicada. En un estudio realizado por Zacharia et al. [15], se formaron monolitos de MOF-177 con densidades variables a partir de muestras en polvo. Se colocó una cantidad conocida de MOF (50-100 mg) en una matriz cilíndrica, que se selló con un pasador de acero inoxidable. Una vez completado el montaje, el material se comprimió manualmente hasta alcanzar una densidad específica; la fuerza requerida se estimó entre 0-10 toneladas/cm², no se utilizó disolvente orgánico ni agua.

Otro trabajo fue desarrollado por Vilela et al. donde se

produjeron piezas monolíticas jerárquicas porosas con UiO-66-NH₂ [16]. Se prepararon diferentes valores de polvo de MOF disuelto en etanol (10, 20 y 55 mg/mL), luego las soluciones etanólicas se transfirieron a un desecador provisto de gel de sílice y se mantuvieron hasta su completo secado, dependiendo de la cantidad de etanol fue el tiempo requerido para completar la eliminación del solvente. Finalmente, se obtuvieron piezas monolíticas individuales con una contracción de volumen en el rango de 98,9 y 89,5%. Las dimensiones del diámetro de los monolitos fueron de 2 mm x 2,3 mm y 3 mm x 10 mm, y los valores de la superficie específica de los monolitos (353, 439 y 373 m²/g para 10, 20 y 55 mg/L de concentración de polvo de MOF) se aproximaron a los del material de partida (370 m²/g).

Recientemente, una combinación de un monolito de carbono jerárquicamente poroso fue sintetizado utilizando la técnica *ice-templating* [17]. El procedimiento consistió en disolver 2 g de polvo de poliacrilonitrilo (PAN) en dimetilsulfóxido (DMSO); después, se dispersó el polvo de ZIF-8 en las soluciones PAN-DMSO preparadas. A continuación, las suspensiones se agitaron por ultrasonido, se colocaron en botellas de vidrio desechables y se sumergieron en un baño de nitrógeno líquido mantenido durante unos minutos para producir monolitos fríos. A continuación, los monolitos compuestos se trataron con diversos disolventes, como acetona y ciclohexano, durante varias horas, antes de secarlos a 60 °C durante un día. Los monolitos secos se colocaron en un horno de tubo compacto horizontal y se mantuvieron a 200 °C durante 2 h y a 1000 °C durante 3 h.

Otro método para producir monolitos de MOF fue desarrollado por Fu et al.; la técnica *ice-templating* produjo monolitos de quitosano-UiO-66 [18]. La síntesis se llevó a cabo disolviendo el polímero en agua destilada y ácido acético hasta que se formó una solución transparente (solución al 1 % en peso). Después, se añadió una cantidad específica de MOF en la solución de polímero, y la mezcla se transfirió a varios tubos de ensayo de vidrio, donde poco a poco se sumergieron en un baño de nitrógeno líquido y se mantuvieron durante 5 min. Finalmente, los monolitos se liofilizaron aproximadamente 48 h. Los monolitos se trataron con NaOH, agua desionizada (DI) y acetona; por último, los monolitos se empaparon en ciclohexano durante 1 h antes de secarse al aire.

La observación de las diferencias en las propiedades fisicoquímicas entre las muestras de MOF en polvo y en monolito es esencial para demostrar que el MOF se ha inmovilizado en la estructura monolítica, también para demostrar la formación del MOF. En el estudio presentado por Hong et al. se evaluaron los patrones de difracción de rayos X de polvos (PXRD) MIL-101(Cr) en polvo y en el monolito; ambos materiales presentaron picos de difracción en posiciones similares, lo que confirma que la estructura cristalina del polvo del MOF se conservó en el monolito [11]. Los autores

manifestaron que una pequeña variación en las intensidades de los picos se produjo por la presencia de la bentonita en los poros del MOF. Los difractogramas de rayos X en polvo en el estudio de Hastürk et al. también indicaron la inalterada cristalinidad del MOF tras su incrustación en PVA [13].

En el caso de Küsgens et al., los patrones de PXRD no pudieron confirmar la presencia de MOF después del crecimiento, por lo que fue necesario observar mediante otra técnica [3]. La deposición de cristales de Cu₃(BTC)₂ se detectó mediante imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) en la superficie de las muestras de cordierita después de la síntesis, pero sólo en una pequeña zona de los canales del monolito. El SEM aplicado a los monolitos de ZIF-8 sintetizados por Fu et al. confirmó que después de calcinarse a 1000 °C, el ZIF-8 puede conservar las formas del ZIF-8 parental [17].

Las estabildades térmicas de los MOF tanto en polvo como en monolito pueden ser analizadas mediante estudios de termogravimetría. El análisis termogravimétrico (TGA) muestra la estabilidad de las estructuras a diferentes temperaturas. Además, la cantidad de MOF inmovilizado en el monolito puede cuantificarse mediante TGA en aire. El TGA de un monolito de MIL-101(Cr) mostró una pérdida de peso considerable a 375°C, correspondiente a la descomposición del ligante orgánico. Después, la masa disminuye de forma constante hasta alcanzar los 900 °C. La tasa de pérdida de masa es proporcional a la cantidad de MIL-101(Cr) en el monolito, lo que da como resultado una carga del 9 % en peso [19].

Los monolitos MOF han sido evaluados para la captura de gases como el CO₂, un gas natural de efecto invernadero que ha aumentado rápidamente en los últimos 50 años, presentando afecciones en el medioambiente y en la salud humana. Lawson et al. presentaron un monolito recubierto con MOF-74 y UTSA-16, con una capacidad de adsorción de CO₂ de 2.5 y 1.6 mmol/g a 1 bar y temperatura ambiente, respectivamente, la cantidad de MOF fue aproximadamente 76 % en peso y 80 % en peso [20].

En otro estudio, se evaluó el MIL-101(Cr) para la adsorción de CO₂ a diferentes concentraciones 0.4%, 4% y 40% vol. con un flujo de 0.5 L/min y una presión constante de 2 bar. Se observó un aumento de la capacidad de adsorción de equilibrio (de 0.70 mmol/g a 1.98 mmol/g) al aumentar la concentración de CO₂ de entrada (del 4% al 40% vol.). Además, la capacidad de adsorción en el punto de ruptura aumentó de 0.55 mmol/g a 1.26 mmol/g [14].

Los plaguicidas son contaminantes detectados regularmente en las aguas subterráneas; Fu et al. aplicaron una combinación de monolito de MOF-polímero para eliminar el ácido metilclorofenoxipropiónico (MCP) de una solución

acuosa [18]. El monolito (quitosano/UIO-66) presentó una capacidad de adsorción de 34.33 mg/g, muy cercana a la capacidad del polvo de MOF (36 mg/g). Además, se evaluó la regeneración del monolito de quitosano/UIO-66 durante tres ciclos de adsorción. Los resultados mostraron que los monolitos siguieron eliminando más del 80% de lo adsorbido en comparación con un monolito adsorbente fresco.

Recientemente, un grupo de investigadores preparó una columna monolítica de MOF-polímero basada en el MOF-199 con el propósito de utilizarla como adsorbente de extracción en fase sólida (SPE) de ácido ursólico, que se utiliza en la medicina herbolaria china; la capacidad de adsorción del monolito de MOF fue mayor (37.29 mg/g) que la estructura monolítica sin MOF (15.14 mg/g). No obstante, la columna de MOF-monolito presentó ventajas sobre los adsorbentes estudiados que incluían una buena linealidad ($r=0.9993$), exactitud y precisión (1.65-6.44%), y un límite de detección (LOD) de 0.17 g/mL que son fundamentales para aplicaciones en cromatografía [21].

3. Monolitos impresos en 3D

El proceso de la técnica de impresión tridimensional (3D) se ha utilizado para construir una variedad de arquitecturas de alta resolución a partir de modelos digitales. Además, la impresión 3D tiene diferentes aplicaciones como la extrusión de materiales para biomedicina, reactores, procesos ambientales, entre otros. Como resultado, la impresión 3D parece ser un método prometedor para inmovilizar polvos de MOF en monolitos.

Uno de los primeros estudios que aplicó la tecnología 3D fue desarrollado por Thakkar et al, quienes utilizaron la técnica de impresión 3D para inmovilizar MOF-74(Ni) y UTSA-16(Co). La composición de la pasta consistió en un 80%-85% de MOF, un 10-15% de bentonita y un 5% de PVA como plastificante [22]. La pasta se situó en una jeringa y se extruyó desde una boquilla. Como resultado, las estructuras de monolitos de MOF presentaron 1.5 cm de altura y 1.5 cm de diámetro con cierta reducción de las áreas superficiales específicas en comparación con el polvo de MOF.

Lefevre et al. produjeron monolitos de ZIF-8 con arcilla de bentonita (16.7 % en peso) y metilcelulosa (16.7 % en peso) [23]. La pasta homogénea se colocó en una jeringa y se extruyó utilizando boquillas con diámetros de 250 y 600 μm para evitar el colapso de la estructura; todos los monolitos fueron tratados térmicamente. Finalmente, se produjeron estructuras de MOF por capas con dimensiones de 2.0 cm x 2.5 cm.

Recientemente, Kreider et al. sintetizaron un filamento compuesto por MOF-5 y acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), uno de los principales materiales utilizados en la

impresión 3D. El filamento ABS-MOF se utilizó en una impresora 3D convencional. La producción del filamento se llevó a cabo colocando 500 mg de material sólido en una botella de vidrio con 0.5 L de acetona como disolvente. Para obtener un contenido variado de MOF-5, se modificó la cantidad total de MOF y ABS (1-50 % en peso). A continuación, se sonicó la suspensión hasta que se disolvió toda la sustancia. La suspensión se puso en una sartén recubierta de teflón y se calentó a 60 °C en una placa caliente hasta la evaporación del disolvente. Los materiales compuestos se cortaron en trozos más pequeños y se les dio forma de filamento de 1.75 mm, utilizando una extrusora Filabot Wee a 200 °C. Finalmente, se formó una diversidad de monolitos utilizando filamento ABS-MOF en una impresora 3D [24].

Asimismo, Bible et al. produjeron un nuevo filamento de ABS-MOF con un 10 % en peso de HKUST-1 o ZIF-8. La composición del material se realizó utilizando una Computadora de Doble Tornillo DSM Xplore Micro 15cc (190°C a 80 rpm). Finalmente, todos los materiales compuestos se cortaron primero en trozos más pequeños y se extruyeron a través de un extrusor Filabot Wee ajustado a 195°C con una boquilla de extrusión de 1.75mm. De nuevo, se aplicó el filamento para obtener un monolito (10 mm de longitud, 10 mm de anchura y 17 mm de altura) [25].

Sultan et al. aplicaron una tinta de hidrogel imprimible en 3D con ZIF-8/curcumina [26]. Para formar el monolito, el ZIF-8 se obtuvo en una síntesis típica, pero se mezcló con nano fibras de celulosa oxidada mediada por 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilradical y trietilamina. El producto se recuperó por centrifugación y se lavó con agua y etanol. La impresora 3D utilizada fue un sistema de pasta impresa Discov3ry, antes de la impresión, las jeringas se llenaron con tintas MOF y se centrifugaron suavemente (1000 rpm) para eliminar las burbujas de aire. Las condiciones de impresión fueron un flujo de 70-120% y una velocidad de impresión de 10-80 mm/s. Finalmente, se obtuvo un monolito de ZIF-8/curcumina con unas dimensiones de 2×2×2 cm³ con un tamaño de poro de 1 mm y un espesor de pared de poro de 0.5 mm.

Otra opción para el monolito impreso en 3D es utilizar un gel de MOF; Lim et al. exploraron evitar el uso de ligantes y utilizaron geles coloidales de HKUST-1 en monolitos MOF porosos (Fig. 10). El proceso de síntesis fue el siguiente: el ligando orgánico (H₃BTC) y la sal de acetato de cobre se disolvieron en etanol por separado (2.7 mL). Después, ambas soluciones se trasladaron a un recipiente de vidrio y se mantuvieron en agitación continua durante la noche. Se eliminó el disolvente y la mezcla se lavó de nuevo con etanol y se centrifugó. Por último, el gel HKUST-1 se selló en un tubo de centrifuga de plástico y se dejó reposar en condiciones ambientales durante un mes antes de imprimirlo en 3D. Transcurrido

ese tiempo, el gel HKUST-1 se cargó en una jeringa para imprimir una estructura de monolito con dimensiones de 15 mm de diámetro y 2 mm de grosor [27].

De la misma forma que se evalúan los monolitos convencionales, los monolitos impresos en 3D se prueban con diferentes técnicas. A través de la microscopía electrónica de barrido es posible observar la distribución de los cristales de MOF en las estructuras monolíticas [24]. Asimismo, el análisis SEM puede utilizarse para evaluar los espesores de las paredes y los canales del MOF-monolito como en el estudio realizado por Thakkar et al. [22]. En este estudio, las imágenes SEM de gran aumento revelaron la distribución homogénea de los cristales de MOF-74(Ni) en el monolito con dimensiones en el rango de nano a micrometros.

La estabilidad térmica del monolito de MOF puede evaluarse mediante el análisis termogravimétrico (TGA). En este sentido, Grande et al. [28] aplicaron el TGA para observar la estabilidad del monolito UTSA-16; el análisis mostró que cerca de los 330 °C aparecía un pico de descomposición causado por la degradación térmica del monolito. Como resultado, el monolito de MOF fue térmicamente estable hasta valores cercanos a los 330 °C [28]. Otra ventaja del TGA es que se puede estimar la cantidad de MOF y de aditivos incorporados en el monolito. Dhainaut et al. sintetizaron monolitos con diferentes MOF (HKUST-1, CPL-1, ZIF-8 y UiO-66-NH₂), la presencia de aditivos como el PVA fue probada por TGA bajo flujo de N₂, toda la pérdida de peso fue consistente con la composición de los monolitos MOF [29].

Las mediciones de fisisorción de N₂ se realizan habitualmente para evaluar las propiedades texturales de los monolitos de MOF y compararlas con los polvos de MOF. El monolito de MOF-74(Ni) mostró una reducción en el área superficial de cerca del 38% en comparación con el polvo de MOF-74(Ni) (1180 m²/g), lo que puede ser consecuencia de la presencia de aditivos en la pasta. Sin embargo, la estructura de los poros del monolito de MOF fue similar a la del polvo, con poros en el rango de 1-4 nm. De manera similar, en el estudio presentado por Lefevre et al. (2019) se observó una disminución cercana al 20% en el volumen de poros y en el área superficial [23]. En el caso de la investigación de Bible et al., el filamento convencional ABS se combinó con ZIF-8 y HKUST-1 para producir el filamento MOF. Las áreas superficiales de los filamentos MOF se redujeron a 435 y 329 m²/g para los filamentos ABS-ZIF-8 y ABS-HKUST-1, respectivamente, en comparación con las áreas superficiales de los polvos MOF puros, ZIF-8 (1446 m²/g) y HKUST-1 (776 m²/g) [24].

Otra característica importante es la estabilidad mecánica; en el estudio realizado por Kreider et al. sobre filamentos de ABS-MOF, la incorporación de MOF-5 al polímero refuerza las propiedades mecánicas del

composito en comparación con el polímero puro (Tabla 1).

Tabla 1. Propiedades mecánicas de cuatro monolitos de ABS-MOF. Adaptado de Kreider et al. [24]

Material	Valores medios en el punto de ruptura		
	Tension (MPa)	Deformación (%)	Modulo de Young (MPa)
ABS	39 ± 4	10 ± 1	5.2 ± 0.4
1% MOF-5	49 ± 4	12 ± 2	6.5 ± 0.7
5% MOF-5	39 ± 1	14 ± 2	4.0 ± 0.5
10% MOF-5	48 ± 4	11 ± 1	6.2 ± 0.4

La cantidad de MOF en una pasta contribuye a la estabilidad mecánica del monolito; Thakkar et al. establecieron que el contenido máximo de MOF que podían utilizar estaba en el rango del 80-85 % en peso, proporciones elevadas hacían que los monolitos no presentaran suficiente resistencia mecánica [22].

La inmovilización de los MOF en una estructura específica depende en gran medida del objetivo de aplicación; por ejemplo, en los últimos años, la limitación del gas hidrógeno como combustible para el transporte da lugar a una amplia investigación; Kreider et al. sintetizaron monolitos de ABS-MOF con un 10 % en peso de MOF-5 para el almacenamiento de H₂. En condiciones de 60.7 kPa y 23°C, el monolito con 10% en peso de MOF-5 presentó cerca de 1.1 veces la capacidad de H₂ por gramo de material impreso comparado con el monolito sin MOF-5. Esto demuestra que el almacenamiento puede mejorarse aumentando la cantidad de MOF en la estructura del monolito [24].

Los monolitos de MOF han sido evaluados en la adsorción de metano, debido a su potencial aplicación como combustible. En este sentido, el polvo y el monolito HUSK-1 se probaron en la adsorción de metano a presiones de hasta 90 bar y a temperatura ambiente. El monolito de MOF y el MOF en polvo presentaron capacidades de absorción absolutas de 131 y 271 cm³(STP)/cm³ [27]. Por otra parte, la purificación de metano mediante la separación de CO₂ del biogás, fue estudiada por Verougstraete et al. [31], quienes diseñaron un monolito de ZIF-8 construido por piezas de monolito más pequeñas, la estructura final presentó una longitud de 11.5 cm y una masa de 17.61 g, el tamaño del canal fue igual a 760µm. El factor de separación fue de 3.0, 4.1 y 7.3 para 15, 30 y 50 % v de CO₂, respectivamente. Los autores demostraron que el factor de separación del monolito de ZIF-8 es superior al valor reportado para ZIF-8 en polvo [31].

Otra contribución es la reportada por Claessens et al. [30] que utilizan monolitos impresos en 3D para separar n-butanol o biobutanol de una mezcla acuosa de acetona y etanol (ABE) (Fig. 11). El monolito de ZIF-8 demostró una importante cantidad de butanol adsorbida (0.2 g/g) en una mezcla de ABE, cercana a la capacidad del

componente puro (0.24 g/g), además el monolito de MOF presentó una selectividad al butanol sobre los otros componentes de la mezcla, que confirmó al monolito ZIF-8 como una opción para ser aplicado en la separación de un combustible renovable.

Por otro lado, los monolitos de MOF impresos en 3D también se han aplicado para eliminar contaminantes del agua. Uno de los primeros estudios fue realizado por Wang et al. [32]; los investigadores utilizaron monolitos de Cu-BTC/ABS para eliminar el azul de metileno (MB) del agua. En sólo 2 minutos, los monolitos comenzaron a eliminar los contaminantes. A los 10 minutos, la eficiencia de remoción fue cercana al 100%, utilizando una concentración de 5 y 10 mg/L, los valores de capacidad de adsorción máxima fueron 64.3 y 33.9 mg/g, respectivamente. Después de cinco ciclos de adsorción, la eficiencia de remoción disminuyó entre el 60% y el 70% [32]. Otro trabajo que evaluó la eliminación de MB en agua fue desarrollado por Halevi et al. utilizando CU-BTC con polímero de acrilato de 2-fenoxietilo en lugar de ABS. Los resultados mostraron un valor de adsorción de 0.7 mg/g [33].

Pei et al. [34] aplicaron tres configuraciones geométricas diferentes de los canales de monolitos de Cu-BTC (cuadrado, hexagonal y circular) para recuperar colorantes orgánicos del agua. Se añadió una cantidad diferente de MOF al monolito, como resultado el 13 % en peso de MOF en el monolito presentó un área superficial de 83 m²/g, el aumento del porcentaje del MOF podría bloquear la boquilla de la impresora durante la impresión 3D. Los resultados revelaron que una configuración de monolito hexagonal presenta una eficiencia de eliminación cercana al 100%; mientras que los monolitos circulares y cuadrados presentaron eficiencias de 96.6% y 95.8%, respectivamente. Además, después de 7 ciclos de adsorción-desorción no se mostraron diferencias significativas en la remoción de MB, mientras que después de 10 ciclos los monolitos de forma hexagonal, circular y cuadrada mostraron una eficiencia de eliminación del 82%, 64% y 72%, lo que indica una buena reutilización de los monolitos impresos en 3D [34].

4. Conclusiones

Las tecnologías a escala industrial necesitan el desarrollo de procesos económicos, novedosos y prácticos. Las estructuras monolíticas ofrecen menores caídas de presión y mayor estabilidad mecánica frente a las columnas de lecho fijo y fluidizado con polvos de MOF.

Sin embargo, la técnica empleada para estructurar los MOF-monolitos puede presentar algunas afectaciones; en el caso del procedimiento mecánico, se debe prestar especial atención a la estabilidad estructural del MOF después de prensar el polvo para formar los monolitos.

En la técnica de extrusión de pasta, el interés se centra en la cantidad de aglutinante; al aumentar se mejoran las propiedades mecánicas, pero se reduce la superficie del monolito; por otro lado, el aumento de la cantidad de MOF puede llevar al colapso de la estructura. En consecuencia, debe buscarse un equilibrio entre la eficiencia del proceso y la estabilidad mecánica, modulando la proporción de aglutinante/MOF en la estructura monolítica.

Los monolitos de MOF impresos en 3D presentan capacidades de captura comparables a las del polvo de MOF; además, los monolitos conservan sus propiedades físicas y su integridad mecánica. Sin embargo, es importante mencionar que el uso de pastas para la impresión 3D promueve una alta carga de MOF, a diferencia de otras técnicas, como la producción de filamentos de ABS (acrilonitrilo butadieno estireno). La mayor parte de los monolitos 3D aún no está totalmente optimizada, pero ofrece una ventaja práctica hacia la producción de estructuras novedosas y escalables para fines industriales.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero otorgado por el CONACYT, a través de la beca No. 746720.

1. Giannakoudakis, D. A.; Hosseini-Bandegharaci, A.; Tsafraquidou, P.; Triantafyllidis, K. S.; Komaros, M.; Anastopoulos, I. *J. Environ. Manage.* **2018**, *227*, 354–364.
2. Pioquinto-García, S.; Tiempos-Flores, N.; Rico-Barragan, A. A.; Dávila-Guzmán, N. E. *Mater. Today Proc.* **2021**, *46*, 3127–3130.
3. Küsgens, P.; Zgaverdea, A.; Fritz, H. G.; Siegle, S.; Kaskel, S. *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, *93* (9), 2476–2479.
4. Vikrant, K.; Kim, K. H.; Kumar, V.; Giannakoudakis, D. A.; Boukhvalov, D. W. A. *Chem. Eng. J.* **2020**, *397*, 125391.
5. Farha, O. K.; Eryazici, I.; Jeong, N. C.; Hauser, B. G.; Wilmer, C. E.; Sarjeant, A. A.; Snurr, R. Q.; Nguyen, S. T.; Yazaydin, A. Ö.; Hupp, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (36), 15016–15021.
6. Yang, J.; Bai, H.; Zhang, F.; Liu, J.; Winarta, J.; Wang, Y.; Mu, B. *J. Chem. Eng. Data.* **2019**, *64* (12), 5814–5823.
7. Akhtar, F.; Andersson, L.; Ogunwumi, S.; Hedin, N.; Bergström, L. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2014**, *34* (7), 1643–1666.
8. Middelkoop, V.; Coenen, K.; Schalck, J.; Van Sint Annaland, M.; Gallucci, F. *Chem. Eng. J.* **2019**, *357*, 309–319.
9. Valizadeh, B.; Nguyen, T. N.; Stylianou, K. C. *Polyhedron* **2018**, *145*, 1–15.
10. Liu, X. M.; Xie, L. H.; Wu, Y. *Inorganic Chemistry Frontiers.* **2020**, 2840–2866.
11. Hong, W. Y.; Perera, S. P.; Burrows, A. D. *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *214*, 149–155.
12. Hong, W. Y.; Perera, S. P.; Burrows, A. D. *Microporous*

- Mesoporous Mater.* **2020**, 308, 110525.
13. Hastürk, E.; Schlüsener, C.; Quodbach, J.; Schmitz, A.; Janiak, C. *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, 280, 277–287.
 14. Lawson, S.; Hajari, A.; Rownaghi, A. A.; Rezaei, F. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, 183, 173–180.
 15. Zacharia, R.; Cossement, D.; Lafi, L.; Chahine, R. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20 (11), 2145–2151.
 16. Vilela, S. M. F.; Salcedo-Abraira, P.; Micheron, L.; Solla, E. L.; Yot, P. G.; Horcajada, P. *Chem. Commun.* **2018**, 54 (93), 13088–13091.
 17. Fu, Q.; Zhang, L.; Zhang, H.; Chen, X.; Li, M.; Gong, M. *Environ. Res.* **2020**, 186, 109608.
 18. Fu, Q.; Wen, L.; Zhang, L.; Chen, X.; Pun, D.; Ahmed, A.; Yang, Y.; Zhang, H. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2017**, 9 (39), 33979–33988.
 19. Ramos-Fernandez, E. V.; Garcia-Domingos, M.; Juan-Alcañiz, J.; Gascon, J.; Kapteijn, F. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, 391 (1–2), 261–267.
 20. Tagliabue, M.; Rizzo, C.; Millini, R.; Dietzel, P. D. C.; Blom, R.; Zanardi, S. *J. Porous Mater.* **2011**, 18 (3), 289–296.
 21. Pang, X.; Liu, H.; Yu, H.; Zhang, M.; Bai, L.; Yan, H. *J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* **2019**, 1125 (July), 121715.
 22. Thakkar, H.; Eastman, S.; Al-Naddaf, Q.; Rownaghi, A. A.; Rezaei, F. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9 (41), 35908–35916.
 23. Lefevère, J.; Claessens, B.; Mullens, S.; Baron, G.; Cousin-Saint-Remi, J.; Denayer, J. F. M. *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, 2 (8), 4991–4999.
 24. Kreider, M. C.; Sefa, M.; Fedchak, J. A.; Scherschligt, J.; Bible, M.; Natarajan, B.; Klimov, N. N.; Miller, A. E.; Ahmed, Z.; Hartings, M. R. *Polym. Adv. Technol.* **2018**, 29 (2), 867–873.
 25. Bible, M.; Sefa, M.; Fedchak, J. A.; Scherschligt, J.; Natarajan, B.; Ahmed, Z.; Hartings, M. R. *3D Print. Addit. Manuf.* **2018**, 5 (1), 63–72.
 26. Sultan, S.; Abdelhamid, H. N.; Zou, X.; Mathew, A. P. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, 29 (2), 1–12.
 27. Lim, G. J. H.; Wu, Y.; Shah, B. B.; Koh, J. J.; Liu, C. K.; Zhao, D.; Cheetham, A. K.; Wang, J.; Ding, J. *ACS Mater. Lett.* **2019**, 1 (1), 147–153.
 28. Grande, C. A.; Blom, R.; Middelkoop, V.; Matras, D.; Vamvakeros, A.; Jacques, S. D. M.; Beale, A. M.; Di Michiel, M.; Anne Andreassen, K.; Bouzga, A. M. *Chem. Eng. J.* **2020**, 402 (July), 126166.
 29. Dhainaut, J.; Bonneau, M.; Ueoka, R.; Kanamori, K.; Furukawa, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12 (9), 10983–10992.
 30. Claessens, B.; Dubois, N.; Lefevère, J.; Mullens, S.; Cousin-Saint-Remi, J.; Denayer, J. F. M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, 59 (18), 8813–8824.
 31. Verougstraete, B.; Schuddinck, D.; Lefevère, J.; Baron, G. V.; Denayer, J. F. M. A. *Front. Chem. Eng.* **2020**, 2 (November), 1–8.
 32. Wang, Z.; Wang, J.; Li, M.; Sun, K.; Liu, C. J. *Sci. Rep.* **2014**, 4, 4–10.
 33. Halevi, O.; Tan, J. M. R.; Lee, P. S.; Magdassi, S. *Adv. Sustain. Syst.* **2018**, 2 (2), 1700150.
 34. Pei, R.; Fan, L.; Zhao, F.; Xiao, J.; Yang, Y.; Lai, A.; Zhou, S. F.; Zhan, G. *J. Hazard. Mater.* **2020**, 384, 121418.