

Cosecha de humedad atmosférica: Nuevos materiales y tecnologías bioinspirados para mitigar la escasez de agua

Resumen.

La cosecha de agua es un proceso importante para enfrentar la escasez de agua potable en diversas partes del mundo. Problemática que comienza a ser un tema preocupante para la humanidad, debido a la continua contaminación de las fuentes de agua dulce disponibles, así como las causas impredecibles que pueden conllevar los cambios climáticos globales. Esta alternativa implica recolectar y almacenar agua de diferentes fuentes para su uso posterior, lo que puede ser especialmente útil en áreas con acceso limitado al recurso como países con climas áridos y bajos niveles pluviométricos. En años recientes, tecnologías emergentes inspirados por la naturaleza, se centran en la captación de agua desde la atmósfera, donde la humedad relativa es baja (10-30%). Para ello se ha generado un profundo estudio de los factores fisicoquímicos y microestructurales que facilitan la captación por parte de algunos sistemas. Esto ha impulsado la innovación de nuevos sistemas sintéticos y su aplicación tecnológica, en particular en arreglos estructurales que han sido perfeccionados evolutivamente por plantas y animales para sobrevivir bajo condiciones climáticas adversas. Es así como la naturaleza hidrofóbica e hidrofílica que exhiben los sistemas naturales son claves en el diseño de nuevos materiales que permiten mejorar la eficacia de captación de agua. Este aprendizaje puede ser aprovechado por los países del trópico que cuentan con climas cálidos y atmósferas con valores de humedad relativa altas (50-90%). Tecnologías que pueden ser empleadas para dar acceso a agua potable en zonas remotas y generar autonomía para la irrigación de cultivos.

Atmospheric moisture harvesting: New bioinspired materials and technologies to mitigate water scarcity.

Water harvesting is an important process to address the scarcity of potable water in various parts of the world. This issue has become a concerning topic for humanity due to the continuous contamination of available fresh water sources, as well as the unpredictable causes that can result from global climate changes. This alternative involves collecting and storing water from different sources for later use, which can be especially useful in areas with limited access to the resource, such as countries with arid climates and low rainfall levels. In recent years, emerging technologies inspired by nature have focused on capturing water from the atmosphere, where the relative humidity is low (10-30%). To do this, a deep study of the physicochemical and microstructural factors that facilitate capture by some systems has been generated. This has driven the innovation of new synthetic systems and their technological application, particularly in structural arrangements that have been evolutionarily perfected by plants and animals to survive under adverse climatic conditions. This is how the hydrophobic and hydrophilic nature exhibited by natural systems is key to designing new materials that improve water capture efficiency. This learning can be leveraged by tropical countries that have warm climates and atmospheres with high relative humidity values (50-90%). Technologies that can be used to provide access to potable water in remote areas and generate autonomy for crop irrigation.

Palabras claves: cosecha de agua, materiales porosos, adsorbentes, agua potable.

1. Introducción

El agua representa un recurso estratégico esencial para la vida. A pesar de que la superficie de la tierra está constituida por aproximadamente un 71% por agua, irónicamente la mayor parte no es apta para el consumo humano. Solo alrededor del 2-3% del total son cuerpos de agua dulce y a su vez el 1% es disponible para el consumo humano en forma de ríos, lagos y acuíferos. Estadísticas según la Organización de Naciones Unidas (ONU), aproximadamente cerca de 2000 millones de habitantes tienen acceso limitado o no cuentan con un proceso de saneamiento apropiado para garantizar la calidad del agua potable (WHO report 2020). Tales condiciones conllevan a graves consecuencias para la salud y afecta significativamente la calidad de vida de las personas.

Por otra parte, los cambios globales acelerados que afectan el cambio climático generan grandes perturbaciones en los ciclos que regulan el agua pasando por sequías extremas a inundaciones severas, en combinación de la creciente demanda excesiva por parte del sector primario, la industria y el consumo humano. Adicionalmente, un punto de inflexión que viene a ratificar el carácter geoestratégico del agua como recurso vital hacia el futuro, es la reciente declaración de éste, como un “comodity” monetizable en el mercado de valores futuros de materias primas en Wall Street. Donde el precio fluctuaría como el resto de los commodities de alta demanda en función de la oferta y la demanda como el petróleo, metales preciosos y materias primas agrícolas. Por último, la contaminación desmedida de los cuerpos de aguas dulces con metales pesados, colorantes, pesticidas, en general compuestos químicos recalcitrantes y persistentes, donde viene a sumarse una lista de medicamentos que están afectando la salud de especies animales y sus hábitas

La suma de todos estos factores está ejerciendo una presión cada vez mayor sobre los recursos hídricos del mundo se estima que cerca de dos tercios de la población mundial experimente escasez de agua para el 2050. Por consiguiente, es urgente tomar medidas para proteger y preservar el agua dulce disponible. Así como para encontrar formas más eficientes y sostenibles de utilizar y gestionar el agua, en particular reducir de manera significativa el porcentaje de agua que requiere las formas de agricultura convencional, la cual demanda cerca del 60-70% del agua disponible.

La cosecha de agua es un tema importante en la actualidad debido al creciente problema de escasez de agua en muchas partes del mundo (Ahrestani, et al., 2023; Feng *et al.*, 2022). Consiste en recolectar y almacenar agua de lluvia y otras fuentes para su uso posterior, y se puede realizar de diversas maneras, desde recolectar agua de lluvia en techos y canaletas hasta construir presas y embalses para almacenar agua de ríos y arroyos. La cosecha de agua es especialmente útil en áreas con acceso limitado al agua o con suministros intermitentes, y también puede ayudar a conservar el agua y reducir la dependencia de los suministros de agua de la red pública.

Una alternativa novedosa para capturar agua es la cosecha a partir de la humedad del aire, que se está volviendo cada vez más popular en áreas con baja a moderada humedad relativa (HR) (10-40%) y en regiones con escasa o nula precipitación. Esta técnica utiliza dispositivos llamados "recolectores de agua" para atraer y condensar la humedad presente en el aire y canalizarla hacia un recipiente de almacenamiento. Los recolectores de agua pueden

utilizarse en áreas cercanas a cuerpos de agua o zonas costeras con altas tasas de HR, así como en regiones áridas donde la humedad es baja pero aún presente en el aire.

La tecnología de cosecha de agua a partir de la humedad del aire ha avanzado significativamente en los últimos años gracias al uso de nuevos materiales con propiedades ideales para este propósito (Wang *et al.*, 2022; Lu *et al.*, 2023). Se están desarrollando nuevos adsorbentes y dispositivos más eficientes y económicos capaces de recolectar grandes cantidades de agua desde la humedad del aire, inspirados en la naturaleza, donde existen seres vivos que habitan en lugares inhóspitos y han desarrollado microestructuras especializadas para capturar la baja humedad disponible en estos ecosistemas (Zhang & Guo, 2020; Zhong *et al.*, 2021). En esta contribución, se describen las características fisicoquímicas y estructurales que exhiben algunos seres vivos y son responsables de mantener mecanismos eficientes de captación, condensación y almacenaje. El aprendizaje adquirido en estos sistemas o *mimetización de la naturaleza* es extendido al diseño de sistemas artificiales. Para ello se toma como base referencial el uso de la Química Supramolecular como una importante aproximación de diseño, el cual se centra en el estudio de las interacciones intermoleculares no covalentes. Esta aproximación, facilita el entendimiento de los conceptos fundamentales tales como: naturaleza hidrofóbica, hidrofílica y sus variantes incluyendo el carácter anfifílico de algunos de estos sistemas. Así como la forma de preparar y ensamblar diferentes materiales. También se analizarán el estado del arte en relación con la tendencia en el desarrollo de nuevos materiales utilizados en la captación de agua desde la atmósfera, así como potenciales aportes de nuestro laboratorio para el desarrollo de nuevos materiales para tal fin. De igual forma, se plantea la visualización de potenciales aplicaciones en Venezuela en diferentes regiones del país.

2. Ejemplos de la naturaleza

2.1. Escarabajos: En la naturaleza, algunos organismos han desarrollado la habilidad de recolectar agua del aire. Un ejemplo icónico de estas especies son los coleópteros o escarabajos del desierto de Namibia, descubiertos por Parker y Lawrence en 2001. Estos insectos exponen sus alas desplegadas hacia el viento y son capaces de capturar pequeñas gotas de agua en su capa dorsal, almacenándolas para su posterior hidratación. Después de diversos estudios, se reveló que la estructura de su caparazón presenta una conformación interesante, con dos tipos de microestructuras formadas por dos zonas diferenciadas y ordenadas. Una de ellas es de naturaleza hidrofílica y capaz de capturar gotas de agua desde el aire con tamaños alrededor de 1-40 μm . Estas regiones se saturan rápidamente por la coalescencia de varias gotas, lo que rebasa el área de las protuberancias hidrofílicas. La relación entre la masa de las gotas resultantes y el área de contacto de la superficie es insuficiente, y la acción capilar ya no es capaz de sostener el peso de la gota resultante. Entonces, por efecto de la gravedad, la gota de agua se desplaza y comienza a rodar y juntarse con otras gotas hacia canales hidrofóbicos (Figura 1a), que las conducen hacia la boca del escarabajo.

2.2. Cactus. Las especies de cactus que habitan en zonas áridas del desierto normalmente carecen de agua subterránea y sobreviven exclusivamente con el agua que son capaces de

recolectar. En 2012, Ju y sus colaboradores revelaron la microestructura responsable de una nueva forma de captación natural al analizar el cactus del desierto de Chihuahua. Los autores observaron bajo el microscopio electrónico de barrido, una vista detallada de la microestructura que se divide principalmente en tres partes: la punta, que exhibe varias micro púas y espinas; la columna vertebral con surcos que conectan los tricomas. De esta forma, el proceso de captación comienza en las puntas afiladas, donde las partículas de agua se condensan y se movilizan por pequeños microsuros con un gradiente de energía que conforma la columna vertebral. Finalmente, las partículas de agua llegan a los tricomas hidrofílicos, que absorben y almacenan rápidamente el agua, favoreciendo su transporte continuo y direccional, y evitando su evaporación (Figura 1b).

2.3. Tejidos de araña. Otro sistema natural que ha motivado a los científicos a investigar son las fibras que generan las arañas al tejer redes-trampa para atrapar pequeños insectos y obtener su alimento (Knapczyk-Korczak & Stachewicz, 2021). Además, estas redes han demostrado tener la habilidad de capturar agua del aire (CAA), siendo común observarlas cubiertas de pequeñas gotas de agua en toda su extensión. En particular, la telaraña se caracteriza por poseer excelentes propiedades mecánicas y químicas. En 2010, Zheng y sus colaboradores revelaron por completo el mecanismo de recolección de agua en la superficie de las fibras al analizar la morfología de la superficie. Estas fibras, bajo el soplo periódico del aire, se separan en dos ejes principales de nanofibrillas individuales, las cuales son superhidrofílicas y propicias para fijar las pequeñas gotas de agua del aire. Este soplo produce la insuflación de la fibra, generando un patrón de nudos a lo largo del eje de la fibra por el cual las gotas adsorbidas pueden desplazarse debido a gradientes de energía a lo largo de la fibra, hasta llegar a una unión de varias fibras que se convierten en el principal punto de condensación. Finalmente, el agua recolectada no se acumula en un único sitio, sino que se distribuye uniformemente en toda la red (Figura 1c).

Figure 1. Fotografías de seres vivos con la habilidad de captar humedad desde el aire: a) Imagen de un escarabajo del desierto de Namibia. b) imagen de un cactus atrapando el rocío de la niebla. c) Imagen de una red de telaraña cargada de gotas de agua durante la mañana.



3. Materiales bioinspirados

3.1. Ángulo de contacto: Microestructura, mojabilidad superficial.

Estos casos representan una muestra de las habilidades desarrolladas por la naturaleza para poder hacer frente a condiciones hostiles para asegurar la supervivencia de las especies. Un aspecto importante sobre la caracterización y aprendizaje de este tipo de microestructuras

tiene que ver con algunos conceptos físicos que permite cuantificar y estimar el grado de hidrofobicidad y el carácter hidrófilo de cualquier superficie. Estas medidas están relacionadas con la mojabilidad de la superficie a través de la interacción de una gota de agua suspendida sobre la superficie. Dependiendo, de las fuerzas intermoleculares involucradas entre las moléculas del líquido, la interface líquida/vapor, sólido/vapor y líquido/superficie se puede tener una idea de la naturaleza de la superficie por medio de una medición estándar y sencilla como es el ángulo de contacto (AC), el cual puede dar información de cuatro tipos de regímenes en función de la medición: $10^\circ < AC < 90^\circ$ y $90^\circ < AC < 150^\circ$ son establecidos para definir superficies hidrofílicas e hidrofóbicas, respectivamente. Mientras, que para valores entre $0^\circ < AC < 10^\circ$ y $150^\circ < AC < 180^\circ$, son designados para describir superficies superhidrofílicas y superhidrofóbicas. Estos últimos valores son de particular interés para la separación de mezclas aceites/agua.

3.2. Materiales para la captura de humedad de la atmósfera. Agentes desecantes

Existen diferentes formas de inducir la CAA desde tecnologías básicas, haciendo uso de superficies frías para producir la condensación, por ejemplo, los serpentines de aires acondicionados. Tuberías internas en suelos o bajo cultivos. Una de las formas más exitosas es el uso de redes especiales en base a materiales hidrofílicos e hidrofóbicos para la recolección de humedad desde la niebla, en zonas cercanas a las costas o en espacios con vientos con cierta intensidad y frecuencia. Algunos de estos sistemas pueden proveer cantidades significativas de agua fresca consumible sin tratamientos químicos previos. Uno de estos sistemas son mallas de poliéster con un interesante balance hidrofóbico-hidrofílico. Un área de exposición de 10 x 4 m puede captar entre 50 a 100 L x día, dependiendo de las condiciones climáticas, temperatura, humedad y velocidad del viento. Esta capacidad de recolección ha cambiado en algunos países las dinámicas de sus poblaciones rurales, ya que ahora, no deben recorrer largos recorridos para tener acceso al agua, convirtiéndose en una práctica demandante de energía y esfuerzo físico para obtener el vital líquido. Labor que normalmente descansa en las mujeres, que se ven limitadas para romper los círculos de pobreza, abriendo nuevas perspectivas para su desarrollo personal con el uso de estas tecnologías que son de bajo costo, algunas edificaciones en forma de torres usando materiales como el Bambú como material de soporte para las mallas.

Este tipo de tecnologías son muy útiles bajo estas condiciones de microclimas. Particularmente, un tópico de interés es el desarrollo de materiales adsorbentes o desecantes para regiones con baja HR (10-30%) y condiciones de climas áridos. En esta dirección, se ha volcado la ciencia de materiales, haciendo uso de materiales conocidos como agentes desecantes, como zeolitas, hidrogeles, sales higroscópicas, nanomateriales, polímeros y materiales emergentes como: carbones funcionalizados, materiales híbridos orgánico-inorgánicos, derivados de la aplicación de conceptos desde la Química Supramolecular y la Ingeniería de cristales para el diseño de nuevos materiales modulares obtenidos a partir del autoensamblaje de centros metálicos y/o ligando orgánicos polidentados con propiedades modulables de hidrofobicidad e hidrofiliidad. Algunos de estos sistemas emergentes se cuentan los MOFs (Metal-Organic Frameworks) , los COFs (Covalente Organic Frameworks)

(Fritz & Coskun, 2022), POPs (Porous Organic Polymers) y HOFs (Hydrogen Organic Frameworks) por sus siglas en inglés

Estos materiales deben reunir un conjunto de propiedades en el caso de los métodos de adsorción o absorción de agua que para evitar aclaratorias o errores de interpretaciones difusas llamaremos dicho proceso "sorci3n". Una de ellas el material o componente del material es un desecante que puede sorber la humedad del aire de manera espontánea. Condici3n que puede cambiar dependiendo de las variaciones de las condiciones climáticas. Algunos materiales emergentes son capaces de producir agua a valores muy bajos de HR (Hu et al., 2022), mientras otros funcionan mucho mejor a valores de HR saturadas, este proceso de captaci3n puede ocurrir a trav3s de los mecanismos previamente descritos sobre la características hidrofílicas e hidrofóbicas del o de los componentes. Adicionalmente, la sorci3n puede ser asistida por procesos de sorci3n física o química. Un paso importante es la etapa de desorci3n o liberaci3n del agua acumulada. Lo ideal es que el proceso de liberaci3n sea inducido por la generaci3n de calor, preferiblemente inducida por la energía solar y el agua pueda ser condensada y almacenada para su uso. Un análisis del tipo de sorci3n permitirá identificar el material más eficiente y adecuado para obtener el mejor rendimiento. Convencionalmente, el rendimiento del sistema o materiales es evaluado a trav3s de dos indicadores básicos una es la tasa o velocidad de recolecci3n de agua (VRA) expresado en unidades $L \cdot h^{-1}$ y el consumo de energía unitario (CEU), por unidad de agua producida en $KW \cdot h \cdot Kg^{-1}$. Por lo tanto, mayor valor de VRA y menor CEU son deseables. Adicionalmente, como se mencion3, la elecci3n del tipo de adsorbente en la adsorción es muy importante para mejorar el rendimiento de todo el proceso. Por otro lado, para seleccionar un adsorbente adecuados factores tales como: alta sorci3n de agua, relacionado con una alta área superficial y alta porosidad, baja energía de consumo para la etapa de liberaci3n de agua, rápida captura de agua y desorci3n, alta estabilidad en los ciclos de adsorción y desorci3n. De esta manera se considera un adsorbente de alto performance.

3.3. Adsorbentes inorgánicos. Funcionalizaci3n de sistemas porosos

Los adsorbentes inorgánicos tradicionales, como sílica gel, zeolitas, y alúmina activa, absorben el vapor de agua a trav3s de procesos de adsorción física y tienen una capacidad de adsorción de vapor de agua relativamente alta, dependiendo de la HR. Sin embargo, se requieren altas temperaturas para liberar el agua adsorbida, en particular en las zeolitas.

Una forma eficiente de mejorar los procesos de CAA es la incorporaci3n de sales altamente higroscópicas tales como sales anhidras: $LiCl$, $CaCl_2$, $CuCl_2$, $MgSO_4$, $CuSO_4$. Aunque por si solas estas sales son capaces de adsorber agua a valores bajos de humedad relativa (< 15%) a trav3s de procesos de fisisorci3n o quimisorci3n, algunas captan agua de manera estequiométrica y algunas muestran comportamiento deliquescente como el $CaCl_2$, el cual es capaz de captar hasta un 97% su peso, permitiendo liberaci3n del agua sorbida a energías relativamente bajas que son posibles alcanzar con la luz solar (por ejemplo $0,7 Kw/m^2$) Sin embargo, algunas de ellas son costosas y pueden generar serios problemas de corrosi3n, lo cual limita el diseño de posibles dispositivos funcionales. Una alternativa es la integraci3n de dichas sales en materiales porosos para incrementar la naturaleza hidrofílica del material. Estas sales son incorporadas en sistemas de carbones porosos e hidrofílicos, por ejemplo, en fibras de carbono activados impregnados con $LiCl$ o $MgSO_4$, las cuales pueden sorber cerca

de un 100% su peso (0,92 g/g en climas áridos). Asimismo, esferas huecas hidrofílicas de carbón (EHH) impregnadas con LiCl son capaces de captar por encima de un 100% su peso. El uso de zeolitas para deshidratar solventes es ampliamente conocido, su estructura porosa es capaz de captar la humedad en concentraciones de trazas en solventes o desde el aire. Recientemente, Chan y colaboradores reportaron la preparación de un composito conformado por la zeolita 13 en combinación con CaCl_2 y nanotubos de carbono, el cual es capaz de adsorber 5 kg/kg, siendo el rendimiento de este adsorbente compuesto de 5 veces mayor al de la zeolita pura, que es 0,09 kg/kg. Una limitante de las sales en estos sistemas mixtos es la pérdida o lixiviación de las sales, lo cual el material va perdiendo la capacidad de sorción en base al número de ciclos de sorción/desorción.

4. Estrategias de diseño de materiales funcionales

Varias estrategias de diseño han sido exploradas la gran mayoría en base a las características de los sistemas bioinspirados, una de ellas la integración y el balance de microdominios hidrofóbicos e hidrofílicos en la misma estructura o superficie. Estas alternativas proveen algunas formas eficientes para la optimización del proceso de CAA (Ge, Wang, Zhang, & Yang, 2020).

4.1. Adsorbentes emergentes de naturaleza porosa. Materiales micro/mesoporosos

Las zeolitas son agentes desecantes clásicos con una estructura porosa regular bien definida y una alta estabilidad térmica y química con tamaños de poros en el orden de los microporos ($< 2\text{nm}$) y áreas superficiales específica en el intervalo de 300 a 1000 m^2/g , dependiendo de su estructura y composición. Convencionalmente, son Aluminosilicatos con diferentes relaciones Si/Al, estos materiales pueden adsorber agua a baja HR debido a su alta hidrofiliidad. Sin embargo, se requiere altas energías para promover el paso de la desorción, la cual es difícil de alcanzar a través de la irradiación con luz solar. La capacidad de adsorción de vapor de agua de las zeolitas depende principalmente de la relación Si/Al si esta relación es baja tiene mayor concentración de sitios hidrofílicos activos, siendo el Al el efecto de captación a través de la coordinación con las moléculas de agua. Asimismo, el tamaño de poro y el área afectan la capacidad de sorción, la cual el material sorbe hasta llenar los poros disponibles, los cuales tienden a polarizar las moléculas de agua debido a la naturaleza cargada de los poros y de ahí la alta energía para evacuarlos de nuevo.

En los últimos años han emergido nuevas clases de materiales porosos representados por los MOFs y los COFs, POPs, HOFs los cuales han ocupado una especial atención como adsorbentes de última generación. Generalmente tienden a tener una porosidad más alta que las zeolitas. Esto se debe a que los MOFs y los COFs tienen una estructura más flexibles y diversas, atribuido a la construcción modular desde unidades de construcción atómicas y moleculares. El autoensamblaje de estos componentes permite generar un amplio número de estructuras con diferentes tamaños y formas de moléculas. Además, los MOFs y los COFs pueden ser diseñados y sintetizados con una gran variedad de composiciones químicas y formas, lo que les da una ventaja en términos de versatilidad y aplicaciones. Por ejemplo, ajustar la hidrofiliidad/hidrofobicidad de las redes por medio de la funcionalización de las moléculas orgánicas que actúan como paredes dentro de los poros, lo cuales pueden incorporar sustituyentes hidrofílicos como -OH, $-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ o grupos hidrofóbicos

como anillos aromáticos, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, entre otros. Adicionalmente, es posible ajustar el diámetro y forma del poro con lo cual es posible a tener acceso a valores de área superficial específica alrededor de 2 a 6 veces mayor que cualquier zeolita, encontrando un amplio intervalo de valores desde unos cuantos cientos de m^2/g a $6000 \text{ m}^2/\text{g}$. Por tales razones, estos materiales reúnen un conjunto de condiciones para la obtención de la próxima generación de nuevos adsorbentes, permitiendo la posibilidad de optimizar y modular las cinéticas de adsorción/desorción.

A pesar de existir una gran cantidad de estructuras de MOFs reportadas, estos materiales han sido ampliamente estudiados en particular los mecanismos de sorción, lo cual ha permitido identificar algunas propiedades fisicoquímicas ideales en estos materiales porosos (Zhang et al., 2023). Uno de los trabajos pioneros de sorción de agua en MOFs fue realizado por Chang y colaboradores. En el cual se detectaron tres procesos distinguibles: (1) quimisorción en sitios metálicos coordinativamente insaturados, (2) condensación capilar (fisisorción), y (c) adsorción de capa/formación de pequeños clústeres de agua (fisisorción). Estos agregados de agua son formados a través de la sorción y nucleación sobre los sitios hidrofílicos en los MOFs, incluido centros metálicos insaturados, grupos $\mu\text{-OH}$ en los sitios de interconexión con los ligandos espaciadores o SBU (Secondary Building Units por sus siglas en inglés), defectos y grupos funcionales hidrofílicos en el ligando orgánico.

Se han esbozado seis criterios para determinar los MOFs adecuados para aplicaciones relacionadas con la sorción de agua:

- 1). Estabilidad hidrotermal.
- 2). Una isoterma de captación pronunciada a una presión relativa específica para llenados de poros o condensación, en forma de "S".
- 3). Una gran capacidad de trabajo de agua para el requisito máxima entrega de agua.
- 4). histéresis mínima o nula en el proceso de desorción.
- 5). Alta estabilidad en el número de ciclos de sorción/desorción.
- 6). adsorción-desorción fácil, cinética rápida de masa y calor para la eficiencia energética deseada.

En esta dirección Yaghi y colaboradores han creado dispositivos eficientes que pueden capturar humedad en sitios con aires demasiado secos y simultáneamente explotar la energía solar abundante en zonas áridas (Zheng et al., 2022; Lyu et al., 2022). El componente clave son MOFs que cumplen con las características previamente señaladas, algunos de ellos contienen clúster de circonio. Por ejemplo: MOF-841 $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{MTB})_2(\text{HCOO})_6]$, MOF-801 $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{fumarato})_6]$, $\text{Co}_2\text{Cl}_2\text{BTDD}$ and MOF-303 $[\text{Al}(\text{OH})(\text{Pzdc})]$, Pzdc = 1H-pirazol-3,5-dicarboxilato]. todos estos MOFs muestran isotermas tipo S y exhiben capacidades para cosechar agua de $0,25\text{--}0,84 \text{ g g}^{-1}$ at valores de humedad relativa muy bajos ($0,1 < P/P_0 < 0,4$).

Al igual que los MOFs, los COFs son adsorbentes de agua versátiles debido a su excepcional porosidad, gran diversidad de compuestos químicos composiciones de naturaleza netamente orgánica y topologías accesibles, así como la posibilidad de ajustar sus propiedades de sorción de agua en una gran variedad de formas. Sin embargo, el grado de cristalinidad es relativamente más baja en comparación a los MOFs. Esto impide la formación de clúster de agua ordenados dentro de las redes porosas. Recientemente Yaghi y colaboradores han sintetizado un COF con topología (3,4,4)-c mtf, usando 1,1,2,2-tetrakis(4-aminofenilo) eteno

(ETTA) y 1,3,5-triformilbenceno (TFB), (Nguyen et al., 2020). Esta topología específica tiene COFs con la habilidad de mostrar alta capacidad de captación de agua comparable a la mayoría de los MOFs, y acompañado de una considerable estabilidad de los ciclos de sorción/desorción, lo que provee un promisorio futuro para su uso como materiales captadores de agua desde el ambiente.

Otro material emergente como los POPs y HOFs son sistemas orgánicos uno de naturaleza polimérica obtenidos por enlaces covalentes. Asimismo, los HOFs son redes ensambladas por enlaces de hidrógeno entre unidades orgánicas que pueden exhibir porosidad permanente al remover solventes de sus poros.

4.2. Superficies modificadas con capacidades de captación de humedad inspirada en la naturaleza

Una estrategia en la CAA es el diseño de superficies con diferentes microdominios inspiradas en escarabajos del desierto de Namibia. El balance en la integración de microdominios de naturaleza hidrofóbico e hidrofílico permite modular la superficie y mejorar la eficiencia de recolección de agua, que es referida como superficie de humectabilidad alterna en lo siguiente (Knapczyk-Korczak et al., 2021; Uddin et al., 2020).

La captación de agua, el transporte de agua, y la remoción de agua son los tres procesos en la superficie de mojabilidad alterna, mientras que la mojabilidad de la superficie, la estructura de la superficie y la proporción de distribución hidrofílica-hidrofóbica son tres variantes que afectan la eficiencia de recolección de agua. Según la distribución de la superficie y mojabilidad, la superficie bidimensional se divide en los siguientes cuatro tipos: superficie hidrofílica-superhidrofóbica, superhidrofílica-hidrofóbica, superficie hidrofílica-superanfifóbica y membrana de Janus. Una cantidad importante de estudios han sido realizados para demostrar la eficiencia de cada tipo de arreglos. En particular, una alta densidad de microdominios de naturaleza hidrofóbico junto a una alta dispersión alternada de sitios hidrofílicos en la superficie es requerido para tener un proceso eficiente de CAA. También existen los materiales Janus, conocidos como materiales Janus asimétricos (Song, Zhu, Qi, Zhou, & Li, 2023). Estos materiales reciben su nombre del Dios Romano Jano, que tenía dos caras que miraban en direcciones opuestas. Las membranas Janus son materiales compuestos que tienen dos o más regiones químicamente distintas en una misma partícula o superficie. Estas regiones pueden tener diferentes propiedades físicas y químicas, como hidrofobicidad e hidrofiliidad, lo que les permite tener múltiples funcionalidades y aplicaciones. En el contexto de la captura de agua, las membranas de Janus reducen de manera significativa la pérdida de energía del agua durante el transporte, como consecuencia de la tensión superficial y efecto hidrofóbico del agua, las gotas preservan siempre su forma esférica en el lado hidrofóbica, mientras que bajo la fuerza capilar algunas gotas son atraídas y adsorbidas al lado hidrofílico. Como consecuencia del mecanismo de transmisión unidireccional, el sistema Janus ayuda a la liberación rápidamente generando una superficie seca renovada para continuar la captura, lo que en gran medida mejora la eficiencia de la recolección en el caso de niebla (Bae, Oh, Han, Nam, & Lee, 2020). Este proceso es irreversible, estos sistemas son llamados diodos líquidos, el cual tiene aplicaciones

importantes en el campo de la captura de humedad, separaciones de mezclas de aceite/agua, membranas de destilación o como sensores.

4.3. Uso de carbones como adsorbentes

Otros materiales porosos tradicionales como el carbón activado y otros materiales de carbono han sido evaluados. Entre ellos nanotubos de carbono (NTC) con diferentes diámetros y número de paredes, así como carbones ordenados, tales como: CMK-1, CMK-3 and CMK-8, carbones mesoporosos preparados usando sílica como plantilla: MCM-48, SBA-15 and KIT-6). No todos cumplen con los requerimientos como materiales adsorbentes para la captura de agua.

4.4. Sistemas nanoestructurados y sistemas híbridos

Los NTC junto a otras formas nanoestructurados materiales son encontrados de gran importancia en el rol que cumplen en materiales sensibles a luz solar para su regeneración. Dada su capacidad de captar la radiación y la conducción del calor en el interior del material, facilita la regeneración de la capacidad de sorción a temperaturas bajas que pueden ser alcanzadas por la radiación solar (He *et al.*, 2021; Xu *et al.*, 2021). Materiales conteniendo grafeno, óxido de grafeno, esferas huecas, carbón negro, entre otros poseen estas características.

4.5. Hidrogeles híbridos combinados. Materiales termosensibles

Otra familia de materiales atractivos como adsorbentes son los hidrogeles, debido a sus características hidrofílicas y su alta capacidad para almacenar agua dentro de sus estructuras flexibles y porosas (nano, micro, meso o macroporos sobre la superficie). Estos polímeros pueden llegar a sorber hasta 10-100 veces o más su peso en agua. En los hidrogeles convencionales, así como controlar la cinética de la sorción de agua. Estos hidrogeles son redes de cadenas de polímeros pueden ser físicos o entrecruzados por enlaces covalentes entre las cadenas del polímero. Los hidrogeles mayormente estudiados son los de poli(acrilamida) (P-AM), poli(acrílico) (P-AC) y poli N-isopropil(acrilamida) (P-NIPAM). Estos sistemas representan una plataforma versátil para el diseño de materiales con la posibilidad de modular su capacidad de hinchamiento o sorción de agua, los cuales exhiben múltiples sitios de interacción con las moléculas de agua (Kabir *et al.*, 2018; Lyu *et al.*, 2022). Además, es posible generar copolímeros con la presencia de grupos hidrofílicos/hidrofóbicos. La posibilidad de generar sólidos estables y escalar junto a la posibilidad de compatibilizar con algunos dispositivos, los hace materiales de interés para el desarrollo de una nueva generación de adsorbentes. Una forma simple es a partir de la incorporación de sales higroscópicas, o componentes hidrofílicos para obtener hidrogeles superhidrofílicos. Por ejemplo, dada la flexibilidad de estos polímeros pueden ser impregnados con cantidades apreciables de sales higroscópicas y potenciar la naturaleza hidrofílica del hidrogel (Aleid *et al.*, 2022). La incorporación de CaCl_2 a una matriz de P-AM, puede incorporar hasta 4,0 g/g, exhibiendo una capacidad de sorción de 1,2 g/g al 60% de humedad relativa. También se han incorporado sales binarias (LiCl y CaCl_2) dentro de la red biopolimérica de alginato con un porcentaje de carga altos del 78% y 86% en peso, respectivamente. Estos compuestos de

sales@alginato muestran un excelente rendimiento en la capacidad de sorción en un amplio intervalo de humedad (Entezari, Ejeian, & Wang, 2020): la capacidad de sorción puede ser de 1,0 g/g hasta 5,6 g/g al pasar de 26% a 90% HR, respectivamente.

Algunos ejemplos reportados son los hidrogeles súper higroscópico híbridos formados por ZnO derivado del acetato de zinc, con éter glicol, aminoalcohol y agua. Estos componentes le proporcionan un alto carácter hidrofílico y un área superficial importante para la sorción de la humedad de la atmósfera con baja interacciones con las moléculas de agua. Como resultado, este hidrogel es capaz de absorber agua en atmósferas altamente húmedas a nivel de mar en más del 420% de su propio peso, y el proceso de desorción se puede activar con la luz solar natural (a alrededor de 55°C).

Otro ejemplo interesante es un hidrogel superabsorbente de humedad utilizando cloruro de polipirrol higroscópico (**Cl-Ppy**) interpenetrado en una red polimérica de poli-N-isopropilacrilamida (P-NIPAM) con capacidad de cambio de hidrofiliidad a hidrofobicidad, debido a ser un polímero termosensible con una temperatura baja de aproximadamente 32°C, a la cual se presenta una separación de fases llamada LCST (Lower Critical Solution Temperature, por sus siglas en inglés). A esta temperatura ocurre una transición hidrofílica a hidrofóbica de manera abrupta y reversible, rompiendo las interacciones de enlaces de hidrógeno entre los grupos hidrofílicos del polímero y las moléculas de agua, favoreciendo las interacciones de los grupos hidrofóbicos del polímero, expulsando el agua retenida en la red del polímero. Es interesante que, los diferentes componentes dentro del gel han mostrado una clara división en funcionalidad: el **Cl-Ppy** es responsable de la sorción y la condensación de humedad, la red de P-NIPAM del almacenamiento de agua, mientras que el cambio de hidrofiliidad de P-NIPAM permite la liberación rápida de agua a temperaturas bajas. Esta combinación potenció la capacidad desde 0,2 a 6,7g/g. Como resultado, se logró la sorción in situ de agua, el almacenamiento de agua de alta densidad y la liberación rápida de agua bajo diferentes condiciones climáticas, brindando una nueva estrategia de diseño para mejorar la captación de agua atmosférica.

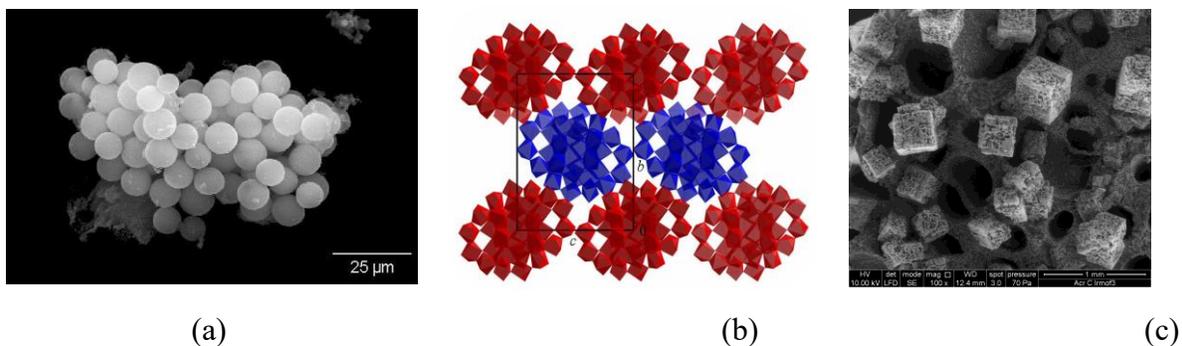
Estos materiales permiten el diseño de materiales híbridos multicomponente, su naturaleza flexible y compatibilidad con otras familias de materiales les permite integrar cualquiera de los adsorbentes antes mencionados en la búsqueda de mayor hidrofiliidad y así mejorar la capacidad de captura de humedad muy por encima que lo haría cualquier material de estructura rígida (Li et al., 2018).

5. Experticia del Laboratorio de Síntesis y Caracterización de Nuevos Materiales en el desarrollo de nuevos materiales adsorbentes

Durante más de dos décadas nuestro laboratorio se ha dedicado al estudio de una variedad amplia de materiales como potenciales adsorbentes de moléculas pequeñas gaseosas, tales como: H₂, CO₂, N₂, H₂S y tiofeno. Mas recientemente, la adsorción de contaminantes en el ambiente como colorantes, metales pesados entre otros componentes tóxicos al ambiente y la salud humana. En este recorrido hemos encontrado algunos materiales que exhiben características interesantes para la CAA, algunos ejemplos exhiben incluso procesos cíclicos

de sorción/desorción de forma reversible. En particular, redes metal-orgánicas asistidas por enlaces de hidrógeno, algunos de ellos conteniendo polioxomolibdatos (Atencio *et al.*, 2004; Atencio, Briceño, & Galindo, 2005; Atencio *et al.*, 2019). Familia de compuestos que ha sido poca explorada para este tema y puede incorporar un efecto interesante como es el concepto de caotropismo. El cual introduce la desestabilización de los enlaces de hidrógeno en las moléculas de agua, facilitando la rápida liberación del agua adsorbida. Por ejemplo, se ha reportado hidrogeles híbridos de poliacrilamida y ácido poliacrílico y iones MoO_4^{2-} , con capacidad de hinchamiento que van 296-717%, cuando la concentración de Molibdato se incrementa desde 2,5 a 10% p/p (Zambrano *et al.*, 2011). Esferas de carbono hidrofílicas no porosas (ECH) con capacidad de adsorción de agua que van desde el intervalo de 10-50% su peso, valores cercanos a cualquier MOFs de estructura porosa usado para tales fines. En esta dirección nosotros hemos introducido en la literatura el efecto supramolecular de los grupos funcionales como parte fundamental en procesos de adsorción. La funcionalización de la superficie con grupos hidrofílicos conlleva a mejorar los procesos de adsorción molecular, incluyendo agua en fase gaseosa, incrementando la capacidad de adsorción dependiendo de la naturaleza química por ejemplo carbones dopados con Nitrógeno exhiben mayor capacidad de adsorción de agua, 25-50% p/p, el cual puede ser modulado en base al contenido de N en la superficie. Una forma interesante de generar estos materiales es vía hidrotérmica, la cual permite materiales de carbono funcionalizados desde biomasa a temperatura bajas 160-200°C (Avenidaño *et al.*, 2013). Mediante esta metodología es posible modificar cualquier superficie de carbón hidrofóbica en hidrofílica. De esta forma, es posible modificar la superficie hidrofóbica del coque verde de Petróleo tipo perdigón y modular su superficie hidrofílica. Asimismo, es posible transformar NTC prístinos en funcionalizados sin el uso de agentes oxidantes como los ácidos minerales HNO_3 y H_2SO_4 . Una revisión de otros adsorbentes híbridos usados para la adsorción de moléculas sulfuradas en combustibles, están siendo reevaluados como adsorbentes de agua. Por ejemplo, hidrogeles con ECH, combinaciones de hidrogeles, ECH y MOFs y otras posibilidades.

Figure 2. Micrografías de microscopía de barrido de carbones hidrofílicos. B) red metal-orgánica asistido por enlaces de hidrógeno. C) materiales híbridos formado por hidrogeles macroporos y MOF-5. Imagenes propias



6. Retos que enfrenta el desarrollo de tecnologías para la cosecha de agua

El cambio climático está afectando el patrón de lluvia en muchas regiones del mundo, lo que significa que la cantidad y la frecuencia de las lluvias, así como la alternancia con largos periodos de sequía, pueden cambiar significativamente la disponibilidad de agua para las poblaciones, generando incertidumbre y estrés hídrico en las comunidades más vulnerables. Cada vez son más frecuentes los desastres naturales por inundaciones, que pueden afectar el suministro de agua potable y otros servicios esenciales. Por ello, es importante que los organismos encargados del manejo de estos desastres cuenten con tecnologías de cosecha de agua para solventar emergencias temporales relacionadas con el acceso al agua potable.

Aunque la tecnología de cosecha de agua ha avanzado significativamente en la última década, la mayoría de los desarrollos son recientes y aún queda mucho por hacer para mejorar, optimizar y ajustar cada tecnología en función de las condiciones climáticas específicas. Se necesitan tecnologías más eficientes en términos de costos y energía para capturar, filtrar y almacenar agua de manera efectiva y económica. Además, en áreas donde el agua es escasa, la cosecha de agua puede resultar costosa, por lo que se requieren más inversiones y financiamiento para desarrollar y mantener sistemas de cosecha de agua sostenibles y rentables.

Es necesario difundir y socializar estas tecnologías para empoderar a las comunidades y fomentar la innovación y el uso de alternativas que favorezcan el medio ambiente. A menudo, las personas no tienen suficiente conocimiento sobre la cosecha de agua y cómo se puede utilizar de manera efectiva, por lo que se necesita una mayor educación y conciencia sobre los beneficios y limitaciones de alternativa tecnológica para promover su adopción y uso adecuado.

Estas tecnologías también pueden apoyar la transformación de la matriz energética, por ejemplo, en la producción de hidrógeno verde, donde es posible obtener el agua requerida a partir de la captura eficiente de agua de la atmósfera para luego someterla al proceso de electrólisis.

7. Conclusiones

La experticia desarrollada en nuestro laboratorio nos permite la posibilidad de innovar en el desarrollo de nuevos materiales para la captura de agua junto a la posibilidad de desarrollar tecnología endógena para diferentes aplicaciones en Venezuela.

En resumen, la cosecha de agua enfrenta varios desafíos en el futuro, pero con la tecnología adecuada, la educación, el financiamiento y la regulación, estos desafíos pueden ser superados para garantizar un suministro sostenible y seguro de agua para todos, en cualquier lado y en cualquier condición climática. Esto requiere el desarrollo de una hoja de ruta para innovar en nuevos materiales y dispositivos de bajo costo (Yang *et al.*, 2021).

Es particularmente importante considerar la obtención de agua para la irrigación de cultivos, reduciendo la alta demanda sobre el acceso al agua para la población como está ocurriendo

en algunos países con grandes extensiones cultivadas. Dependiendo de la tecnología, se puede incorporar la cosecha de agua en sistemas de irrigación por goteo o irrigación pasiva en invernaderos o en agricultura de precisión para hacerla más eficiente y sostenible.

8. Referencias

- Ahrestani, Z., Sadeghzadeh, S., & Motejadded Emrooz, H. B. (2023). An overview of atmospheric water harvesting methods, the inevitable path of the future in water supply. *RSC Advances*, 13(15), 10273-10307. doi:10.1039/D2RA07733G
- Aleid, S., Wu, M., Li, R., Wang, W., Zhang, C., Zhang, L., & Wang, P. (2022). Salting-in Effect of Zwitterionic Polymer Hydrogel Facilitates Atmospheric Water Harvesting. *ACS Materials Letters*, 4(3), 511-520. doi:10.1021/acsmaterialslett.1c00723
- Atencio, R., Briceño, A., & Galindo, X. (2005). A mesoporous hydrogen-bonded organic–inorganic framework bearing the isopolymolybdate $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{OH}_2)_{16}]^{8-}$. *Chemical Communications*(5), 637-639. doi:10.1039/B413825B
- Atencio, R., Chacón, M., González, T., Briceño, A., Agrifoglio, G., & Sierraalta, A. (2004). Robust hydrogen-bonded self-assemblies from biimidazole complexes. Synthesis and structural characterization of $[\text{M}(\text{biimidazole})_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ (M = Co^{2+} , Ni^{2+}) complexes and carboxylate modules. *Dalton Transactions*(4), 505-513. doi:10.1039/B312541F
- Atencio, R., Liendo, G., Briceño, A., Silva, P., Beurroies, I., Dieudonné, P., & Baykara, H. (2019). Reversible Phase Transitions in a Coordination 1D-Polymer Containing an Unusual Hexatungstate Building Block. *Crystal Growth & Design*, 19(4), 2485-2492. doi:10.1021/acs.cgd.9b00157
- Avendaño, C., Briceño, A., Méndez, F. J., Brito, J. L., González, G., Cañizales, E., . . . Dieudonné, P. (2013). Novel MoO_2 /carbon hierarchical nano/microcomposites: synthesis, characterization, solid state transformations and thiophene HDS activity. *Dalton Transactions*, 42(8), 2822-2830. doi:10.1039/C2DT31248D
- Bae, C., Oh, S., Han, J., Nam, Y., & Lee, C. (2020). Water penetration dynamics through a Janus mesh during drop impact. *Soft Matter*, 16(26), 6072-6081. doi:10.1039/D0SM00567C
- Entezari, A., Ejeian, M., & Wang, R. (2020). Super Atmospheric Water Harvesting Hydrogel with Alginate Chains Modified with Binary Salts. *ACS Materials Letters*, 2(5), 471-477. doi:10.1021/acsmaterialslett.9b00315
- Drinking water; WHO, 2020; <https://www.who.int/en/newsroom/fact-heets/detail/drinking-water>.
- Feng, A., Akther, N., Duan, X., Peng, S., Onggowarsito, C., Mao, S., . . . Kolev, S. D. (2022). Recent Development of Atmospheric Water Harvesting Materials: A Review. *ACS Materials Au*, 2(5), 576-595. doi:10.1021/acsmaterialsau.2c00027
- Fritz, P. W., & Coskun, A. (2022). Postfunctionalized Covalent Organic Frameworks for Water Harvesting. *ACS Central Science*, 8(7), 871-873. doi:10.1021/acscentsci.2c00710
- Ge, P., Wang, S., Zhang, J., & Yang, B. (2020). Micro-/nanostructures meet anisotropic wetting: from preparation methods to applications. *Materials Horizons*, 7(10), 2566-2595. doi:10.1039/D0MH00768D

- He, F., Wu, X., Gao, J., & Wang, Z. (2021). Solar-driven interfacial evaporation toward clean water production: burgeoning materials, concepts and technologies. *Journal of Materials Chemistry A*, *9*(48), 27121-27139. doi:10.1039/D1TA08886F
- Hu, Y., Wang, Y., Fang, Z., Wan, X., Dong, M., Ye, Z., & Peng, X. (2022). MOF supraparticles for atmosphere water harvesting at low humidity. *Journal of Materials Chemistry A*, *10*(28), 15116-15126. doi:10.1039/D2TA02026B
- Jiang, S., Meng, L., Ma, W., Pan, G., Zhang, W., Zou, Y., . . . Tian, W. (2021). Dual-functional two-dimensional covalent organic frameworks for water sensing and harvesting. *Materials Chemistry Frontiers*, *5*(11), 4193-4201. doi:10.1039/D1QM00231G
- Kabir, A., Dunlop, M. J., Acharya, B., Bissessur, R., & Ahmed, M. (2018). Water recycling efficacies of extremely hygroscopic, antifouling hydrogels. *RSC Advances*, *8*(66), 38100-38107. doi:10.1039/C8RA07915C
- Knapczyk-Korczak, J., & Stachewicz, U. (2021). Biomimicking spider webs for effective fog water harvesting with electrospun polymer fibers. *Nanoscale*, *13*(38), 16034-16051. doi:10.1039/D1NR05111C
- Knapczyk-Korczak, J., Szweczyk, P. K., & Stachewicz, U. (2021). The importance of nanofiber hydrophobicity for effective fog water collection. *RSC Advances*, *11*(18), 10866-10873. doi:10.1039/D1RA00749A
- Li, R., Shi, Y., Alsaedi, M., Wu, M., Shi, L., & Wang, P. (2018). Hybrid Hydrogel with High Water Vapor Harvesting Capacity for Deployable Solar-Driven Atmospheric Water Generator. *Environmental Science & Technology*, *52*(19), 11367-11377. doi:10.1021/acs.est.8b02852
- Lu, W., Ong, W. L., & Ho, G. W. (2023). Advances in harvesting water and energy from ubiquitous atmospheric moisture. *Journal of Materials Chemistry A*. doi:10.1039/D2TA09552A
- Lyu, T., Wang, Z., Liu, R., Chen, K., Liu, H., & Tian, Y. (2022). Macroporous Hydrogel for High-Performance Atmospheric Water Harvesting. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *14*(28), 32433-32443. doi:10.1021/acsami.2c04228
- Nguyen, H. L., Hanikel, N., Lyle, S. J., Zhu, C., Proserpio, D. M., & Yaghi, O. M. (2020). A Porous Covalent Organic Framework with Voided Square Grid Topology for Atmospheric Water Harvesting. *Journal of the American Chemical Society*, *142*(5), 2218-2221. doi:10.1021/jacs.9b13094
- Song, M., Zhu, Z., Qi, J., Zhou, Y., & Li, J. (2023). Multifunctional and asymmetrically superwetable Janus membrane for all-day freshwater harvesting. *Environmental Science: Nano*, *10*(4), 996-1002. doi:10.1039/D2EN01099B
- Uddin, M. N., Desai, F. J., Rahman, M. M., & Asmatulu, R. (2020). A highly efficient fog harvester of electrospun permanent superhydrophobic-hydrophilic polymer nanocomposite fiber mats. *Nanoscale Advances*, *2*(10), 4627-4638. doi:10.1039/D0NA00529K
- Wang, J., Hua, L., Li, C., & Wang, R. (2022). Atmospheric water harvesting: critical metrics and challenges. *Energy & Environmental Science*, *15*(12), 4867-4871. doi:10.1039/D2EE03079A
- Xu, J., Li, T., Yan, T., Wu, S., Wu, M., Chao, J., . . . Wang, R. (2021). Ultrahigh solar-driven atmospheric water production enabled by scalable rapid-cycling water harvester with vertically aligned nanocomposite sorbent. *Energy & Environmental Science*, *14*(11), 5979-5994. doi:10.1039/D1EE01723C
- Xu, W., & Yaghi, O. M. (2020). Metal-Organic Frameworks for Water Harvesting from Air, Anywhere, Anytime. *ACS Central Science*, *6*(8), 1348-1354. doi:10.1021/acscentsci.0c00678

- Yang, K., Pan, T., Lei, Q., Dong, X., Cheng, Q., & Han, Y. (2021). A Roadmap to Sorption-Based Atmospheric Water Harvesting: From Molecular Sorption Mechanism to Sorbent Design and System Optimization. *Environmental Science & Technology*, *55*(10), 6542-6560. doi:10.1021/acs.est.1c00257
- Zambrano, B., Cañizalez, E., Silva, P., & Briceño, A. (2011). A bottom-up route for the preparation of novel hierarchical nanostructured hybrid molybdenum oxide–hydrogel composites. *New Journal of Chemistry*, *35*(2), 288-291. doi:10.1039/C0NJ00671H
- Zhang, F., & Guo, Z. (2020). Bioinspired materials for water-harvesting: focusing on microstructure designs and the improvement of sustainability. *Materials Advances*, *1*(8), 2592-2613. doi:10.1039/D0MA00599A
- Zhang, L., Fang, W.-X., Wang, C., Dong, H., Ma, S.-H., & Luo, Y.-H. (2021). Porous frameworks for effective water adsorption: from 3D bulk to 2D nanosheets. *Inorganic Chemistry Frontiers*, *8*(4), 898-913. doi:10.1039/D0QI01362E
- Zhang, Z., Tang, H., Wang, M., Lyu, B., Jiang, Z., & Jiang, J. (2023). Metal–Organic Frameworks for Water Harvesting: Machine Learning-Based Prediction and Rapid Screening. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *11*(21), 8148-8160. doi:10.1021/acssuschemeng.3c01233
- Zheng, Z., Hanikel, N., Lyu, H., & Yaghi, O. M. (2022). Broadly Tunable Atmospheric Water Harvesting in Multivariate Metal–Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, *144*(49), 22669-22675. doi:10.1021/jacs.2c09756
- Zhong, L., Zhu, L., Li, J., Pei, W., Chen, H., Wang, S., . . . Zheng, Y. (2021). Recent advances in biomimetic fog harvesting: focusing on higher efficiency and large-scale fabrication. *Molecular Systems Design & Engineering*, *6*(12), 986-996. doi:10.1039/D1ME00019E