



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

Facultad de Química

“Estudio de las propiedades de Redes Metal-Orgánicas Bimetálicas para su uso en la desulfuración por adsorción”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

Doctor en Ciencia de Materiales

P R E S E N T A

M. en CM. Dafne Larissa Ortega Solis

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Victor Varela Guerrero

CO-DIRECTOR DE TESIS

Dra. María Fernanda Ballesteros Rivas

Dra. Dora Alicia Solis Casados

NOVIEMBRE 2025

RESUMEN

La contaminación atmosférica causada por compuestos azufrados presentes en los combustibles fósiles representa un grave problema ambiental y de salud pública. Ante esta problemática, en esta tesis se propuso investigar materiales adsorbentes eficientes para la remoción de estos compuestos, específicamente benzotiofeno (BT) y 4,6-dimetilbenzotiofeno (4,6-DMDBT), mediante la técnica de desulfuración por adsorción (ADS).

El trabajo se enfocó en la síntesis y evaluación de Redes Metal-Orgánicas (MOF) utilizando dos metales distintos por separado, Zn^{2+} y Cu^{2+} , como nodos metálicos. Se diseñó una ruta solvotermal para obtener MOF-5 (IRMOF-1), empleando ácido tereftálico como ligante, y se compararon las estructuras obtenidas a partir de las sales metálicas mencionadas. Ambos materiales fueron caracterizados para analizar sus propiedades.

Además, se utilizó un polímero como soporte para comparar el desempeño de los MOFs frente a materiales convencionales. Los resultados indicaron que, al aumentar el tiempo de síntesis, las estructuras basadas en MOF pueden presentar modificaciones o residuos de fases no deseadas. Al exponer los materiales a combustibles con compuestos azufrados, se observó que el polímero mostró una mayor afinidad por estos compuestos en comparación con los MOFs.

Este estudio contribuye al desarrollo de tecnologías más limpias para la purificación eficiente de combustibles.

ABSTRACT

Atmospheric pollution caused by sulfur compounds present in fossil fuels represents a serious environmental and public health issue. Facing this problem, this thesis proposed the investigation of efficient adsorbent materials for the removal of these compounds, specifically benzothiophene (BT) and 4,6-dimethylbenzothiophene (4,6-DMDBT), using the technique of Adsorptive Desulfurization (ADS).

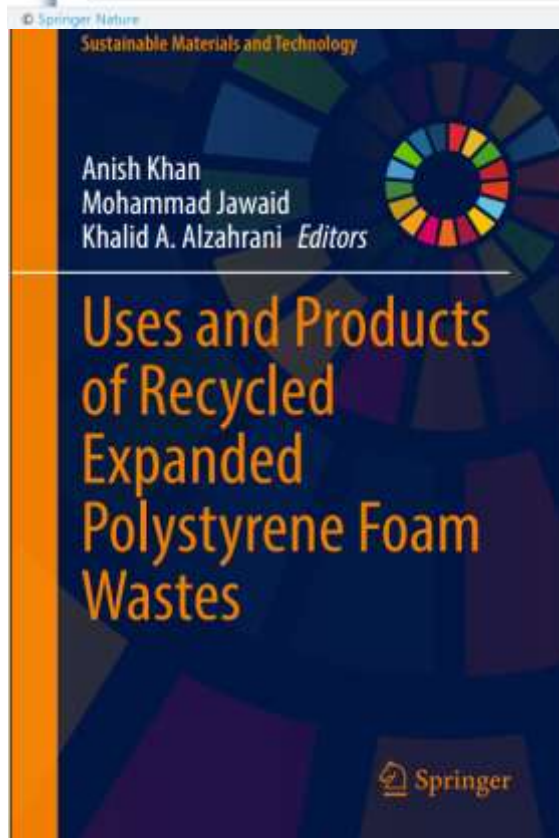
The work focused on the synthesis and evaluation of Metal-Organic Frameworks (MOFs), utilizing two distinct metals separately, Zn^{2+} and Cu^{2+} , as metallic nodes. A solvothermal route was designed to obtain MOF-5 (IRMOF-1) using terephthalic acid as the linker, and the resulting structures obtained from the aforementioned metallic salts were compared. Both materials were fully characterized to analyze their properties.

Furthermore, a polymer was used as a support to compare the MOFs' performance against conventional materials. The results indicated that, as the synthesis time increased, the MOF-based structures could exhibit modifications or residues of undesired phases. Upon exposing the materials to fuels containing sulfur compounds, it was observed that the polymer exhibited a higher affinity for these compounds compared to the MOFs. This study contributes to the development of cleaner technologies for the efficient purification of fuels.

CAPÍTULO DE LIBRO

The screenshot shows the Springer Nature eProofing interface. At the top, there is a navigation bar with icons for home, back, forward, search, and user profile. The main content area is titled "Chapter Details" and contains the following information:

- Chapter Title:** "Characteristics of Expanded Polystyrene Foams"
- Book Title:** Uses and Products of Recycled Expanded Polystyrene Foams Wastes
- Chapter DOI:** 10.1007/978-981-96-5618-9_6
- PDF version for your reference file:** Please note, Corrections via PDF will not be accepted.
- Supporting Document:**
 - 618703_1_En_6_DeltaPDF.pdf
- View / Download Proof:** 618703_1_En_6_Chapter_Author.pdf
- Online Correction:** Online Correction



Contents

Mechanical Recycling of Expanded Polystyrene Foams 1	
Mahsa Farzani Antora, Hassan Tawfik Tarwar, and Adib Bin Rashid	
"Industrial Uses of Expanded Polystyrene Foams" 31	
Laura V. Garcia-Barera, Victor Varela-Guerrero, and Marie F. Hallettsson-Rivas	
New Packaging Products from Recycled Expanded Polystyrene Foams 45	
Uptabhi Tyagi and Anil Kumar Sharma	
Chemical Recycling of Expanded Polystyrene Foams 71	
Jorge Lopez-Teller, Karen A. Escartillo, Isael S. Barra, and Jose A. Rodriguez	
Components of Expanded Polystyrene Foams 91	
Edwin A. Ulloa-Martin, Victor Varela-Guerrero, and Marie F. Hallettsson-Rivas	
"Characteristics of Expanded Polystyrene Foams" 103	
Dafne L. Ortega-Solis, Victor Varela-Guerrero, and Marie F. Hallettsson-Rivas	

INDICE

RESUMEN	¡Error! Marcador no definido.
ABSTRACT	4
CAPÍTULO DE LIBRO	5
CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES	11
DESULFURACIÓN	12
HIDRODESULFURACIÓN	14
DESULFURACIÓN EXTRACTIVA	15
DESULFURACIÓN OXIDATIVA	16
BIODESULFURACIÓN	17
DESULFURACIÓN POR ADSORCIÓN	18
EL USO DE LOS MOF EN LA DESULFURACIÓN POR ADSORCIÓN	18
REDES METAL-ORGÁNICAS	20
REDES ZEOLITICAS DE IMIDAZOLATO	24
ESTRUCTURAS DE LOS MOF	28
CATIONES EMPLEADOS EN LAS REDES METAL-ORGÁNICAS.....	29
LIGANTES UTILIZADOS EN LAS REDES METAL-ORGÁNICAS	31
LIGANTES CARBOXÍLICOS	31
LIGANTES CON NITRÓGENO	32
LIGANTES MOF DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS NITROGENADOS	34
SÍNTESIS DE LOS MOF.....	35
EVAPORACIÓN LENTA	36
SÍNTESIS HIDROTHERMAL	37
SÍNTESIS DE MICROONDAS	39
SÍNTESIS SOLVOTERMAL.....	40
PROCESO DE CRISTALIZACIÓN	41
SÍNTESIS SONOQUÍMICA.....	42
REDES METAL-ORGÁNICAS (MOF) BIMETÁLICAS	42
EQUIPOS DE CARACTERIZACIÓN	44
OBJETIVO	46

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	48
MATERIALES Y REACTIVOS	48
SÍNTESIS DEL MOF-5 CON EL METAL: Cu	48
SÍNTESIS DEL MOF-5 CON EL METAL: Co	49
METODOLOGÍA PARA LA SÍNTESIS DEL SOPORTE COMPUESTO PS/MOF	49
FUNCIONALIZACIÓN SUPERFICIAL DEL SOPORTE DE POLIESTIRENO	49
CRECIMIENTO SOLVOTERMAL ASISTIDO POR SUPERFICIE	50

Ilustración 1. Procesos de desulfuración [Elaboración propia]	14
Ilustración 2. Flujo general del proceso de desulfuración extractiva [Elaboración propia]	15
Ilustración 3. Flujo general del proceso de desulfuración oxidativa. [Elaboración propia]	16
Ilustración 4. Representación de un MOF [Elaboración propia]	22
Ilustración 5. Representación del MOF UiO-66 [3]	22
Ilustración 6. Representación del MOF MIL-53 [3]	23
Ilustración 7. Estructuras Zeolíticas de Imidazolato, a) ZIF-8 compuesto por Zn²⁺ y 2-mIm, b ZIF-67 compuesto por Co²⁺ y 2-mIm	24
Ilustración 8. Metal-imidazolato en ZIF vs. ángulo de enlace Si-O en zeolitas [7]	24
Ilustración 9. Ligantes de imidazolato utilizados para la síntesis de ZIF [8]	25
Ilustración 10. Síntesis de ZIF y MOF [Elaboración propia]	26
Ilustración 11. Esquema de diferencias entre el ZIF y MOF [Elaboración propia]	27
Ilustración 12. Estructuras de ligantes utilizados en la síntesis de MOF [2]	28
Ilustración 13. MOF sintetizados con ligantes carboxílicos [3]	32
Ilustración 14. Ejemplos de ligantes con nitrógeno	33
Ilustración 15. Estructura del ácido iminodiacético [Elaboración propia]	35
Ilustración 16. Estructura de la adenosina [Elaboración propia]	35
Ilustración 17. Métodos de síntesis de MOF [Elaboración propia]	36
Ilustración 18. Ejemplo de una síntesis solvotermal de MOF [27]	38
Ilustración 19. Síntesis de microondas de estructuras de MOF [27]	40
Ilustración 20. Representación de un MOF bimetalico tipo core-shell (A) y un MOF [8]	43
Ilustración 21. Nodo monometalico (A y B), nodo bimetalico (C) [2]	44
Ilustración 22. Metodología del MOF Zn/Cu. [Elaboración propia]	48
Ilustración 23. Metodología del MOF Zn/Co. [Elaboración propia]	49
Ilustración 24. Metodología de la funcionalización del soporte. [Elaboración propia]	¡Error!
Marcador no definido.	
Ilustración 25. Espectro FTIR del soporte de poliestireno	52
Ilustración 40. Patrón de difracción de rayos X en polvo del soporte de poliestireno	53
Ilustración 26. Representación de la estructura del IRMOF-1	55
Ilustración 27. Celda unidad del IRMOF-1	55
Ilustración 28. Estructura del IRMOF-1, las esferas de color amarillo y naranja representan el espacio vacío de la estructura	56
Ilustración 29. Difractograma del MOF ZnCo a 120°C	57
Ilustración 30. Difractograma del MOF ZnCu a 120°C	59
Ilustración 31. Micrografía del MOF ZnCo sintetizado a las 24h a 120°C	60
Ilustración 32. Análisis EDS ZnCo sintetizado a las 24h a 120°C	61
Ilustración 33. Micrografía del MOF ZnCo sintetizado a las 48h a 120°C	62
Ilustración 34. Análisis EDS ZnCo sintetizado a las 48h a 120°C	63
Ilustración 35. Micrografía del MOF ZnCo sintetizado a las 72h a 120°C	64
Ilustración 36. Análisis EDS ZnCo sintetizado a las 72h a 120°C	65
Ilustración 37. Micrografía del MOF ZnCo sintetizado a las 144h a 120°C	66
Ilustración 38. Análisis EDS ZnCo sintetizado a las 144h a 120°C	67
Ilustración 39. Espectro infrarrojo del MOF ZnCo a 120°C	68

Ilustración 41. A la izquierda, empaque flexible multicapa de poliestireno después de su exposición al combustible con compuestos azufrados, mostrando cambios en su superficie. A la derecha, matraz de reacción posterior al proceso de adsorción..... 72

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES

Los compuestos azufrados representan una de las principales preocupaciones en materia de contaminación atmosférica debido a su alta reactividad y toxicidad. Entre los más comunes se encuentran el dióxido de azufre (SO_2), el sulfuro de hidrógeno (H_2S) y los compuestos orgánicos sulfurados, que son liberados principalmente por actividades industriales, la quema de combustibles fósiles y procesos de refinación de petróleo.

En México, las emisiones de óxidos de azufre han aumentado significativamente. Por ejemplo, en 2024, Petróleos Mexicanos (Pemex) reportó un incremento del 23.8% en sus emisiones de óxidos de azufre, alcanzando 1,354.7 toneladas métricas. Estos compuestos, al reaccionar con el agua en la atmósfera, forman ácidos como el sulfúrico y el sulfuroso, responsables de la lluvia ácida, que deteriora ecosistemas, suelos agrícolas y estructuras urbanas.

Los efectos en la salud humana son igualmente alarmantes. La exposición prolongada al dióxido de azufre puede provocar irritación en las vías respiratorias, agravar enfermedades pulmonares como el asma y contribuir al desarrollo de afecciones crónicas. Según datos de la Organización Mundial de la Salud, en México se registraron cerca de 58,000 muertes relacionadas con la mala calidad del aire, siendo los compuestos azufrados parte de los contaminantes más relevantes. Ante este panorama, resulta indispensable abordar las estrategias de mitigación, entre las cuales destaca la desulfuración como un proceso clave para reducir las emisiones de compuestos azufrados.

DESULFURACIÓN

El azufre es un elemento que se encuentra presente en el petróleo crudo y por lo tanto, en sus derivados como los combustibles fósiles. En la actualidad, el petróleo sigue siendo un recurso energético indispensable, motorizando la industria y siendo un punto clave en la economía global por lo que a nivel internacional se siguen llevando acuerdos para reducir el contenido de azufre en los combustibles fósiles. En las gasolinas, el azufre se clasifica según su concentración en partes por millón (ppm) y se muestran en la tabla siguiente:

Tabla 1. Características de las gasolinas

Nombre	Concentración	Características
Gasolina de Alto contenido de azufre	>500ppm	Gasolinas que actualmente se han retirado del mercado por los altos niveles de contaminación.
Gasolinas con bajo contenido de azufre	Entre 50 y 500ppm	Gasolinas utilizadas pero que siguen generando contaminación.
Gasolinas con ultra bajo azufre	<10ppm	Gasolinas más limpias y las más utilizada lo que permite que tenga una mayor eficiencia e los vehiculos con menores emisiones

En la unión europea el diésel y la gasolina se han registrado a concentraciones de 10 ppm de azufre desde el año 2009 para los vehículos de carretera y 2011 para los vehículos que no son de carretera [38].

En México existe la norma oficial mexicana NOM-016-CRE-2016 que establece un acuerdo en el que la gasolina y el diésel debe ser abastecido en el país [39] que permitan tener cuidado control de emisiones al medio ambiente. A pesar de que es la regulación más actualizada y en cumplimiento, esta ha enfrentado el reto de la baja disponibilidad del diésel ultra bajo en azufre (DUBA) del cual al menos el 70% es importado [40].

En tanto que las regulaciones para restringir el contenido de azufre en los combustibles a base de petróleo son cada vez más rigurosas, la necesidad de métodos eficientes de desulfuración se vuelve de mayor importancia y urgencia.

Anteriormente se había mencionado que los combustibles DUBA con un contenido menor a 10ppm es necesario contar con diversos factores que permitan un acceso a este tipo de combustibles, como son: costo del proceso, tipo de combustible y métodos de desulfuración [41] los cuales se explican más a detalle a continuación.

Los métodos de desulfuración son tecnologías que permiten eliminar el contenido de azufre a una concentración aceptable para cumplir con las normas regulatorias de cada país. Estas metodologías incluyen la hidrodeshulfuración, desulfuración oxidativa (ODS), desulfuración extractiva (EDS), biodesulfuración (BDS) y desulfuración por adsorción.



Ilustración 1. Procesos de desulfuración [Elaboración propia]

HIDRODESULFURACIÓN

La hidrodesulfuración es la tecnología más popular que se utiliza hoy en día para remover el azufre orgánico como sulfuros y tioles. Sin embargo, su eficacia es limitada para eliminar tiofenos y sus derivados de los combustibles fósiles. En la HDS, se trata con una corriente de hidrógeno para reducir los heteroátomos, como S, N u O, y convertirlos en otra forma química, eliminando así los heteroátomos del combustible [42]. Este proceso se basa en el uso de catalizadores como NiMo y CoMo[43], requiriendo condiciones operativas exigentes como altas temperaturas (250-400 °C), altas presiones (30-120 bar) y la adición de hidrógeno. Estas condiciones hacen que el proceso sea energéticamente costoso y complejo. Además de la presencia de un catalizador es indispensable para lograr una desulfuración eficiente, estas condiciones no solo aumentan los costos de producción, sino que también limitan la eficiencia del proceso, especialmente cuando se busca alcanzar niveles ultra bajos de azufre

Ante estas problemáticas, la investigación se ha centrado en buscar nuevas alternativas a los catalizadores comunes, una de las propuestas ahora es el uso de MOF que puedan servir como base para aumentar la dispersión de metales usados en la HDS [44]

DESULFURACIÓN EXTRACTIVA

Como uno de los métodos más comunes y eficientes, este proceso se destaca por su capacidad de eliminar selectivamente los compuestos de azufre del combustible, sin comprometer la integridad de otros componentes. La solubilidad de los compuestos de azufre en los disolventes empleados es fundamental para este proceso de extracción homofásica. Al mezclar el combustible, el disolvente y los compuestos de azufre en un tanque, estos últimos se disuelven preferentemente en el disolvente debido a su mayor afinidad. Posteriormente, en un separador, se logra la separación del hidrocarburo limpio del disolvente enriquecido en azufre. [45]

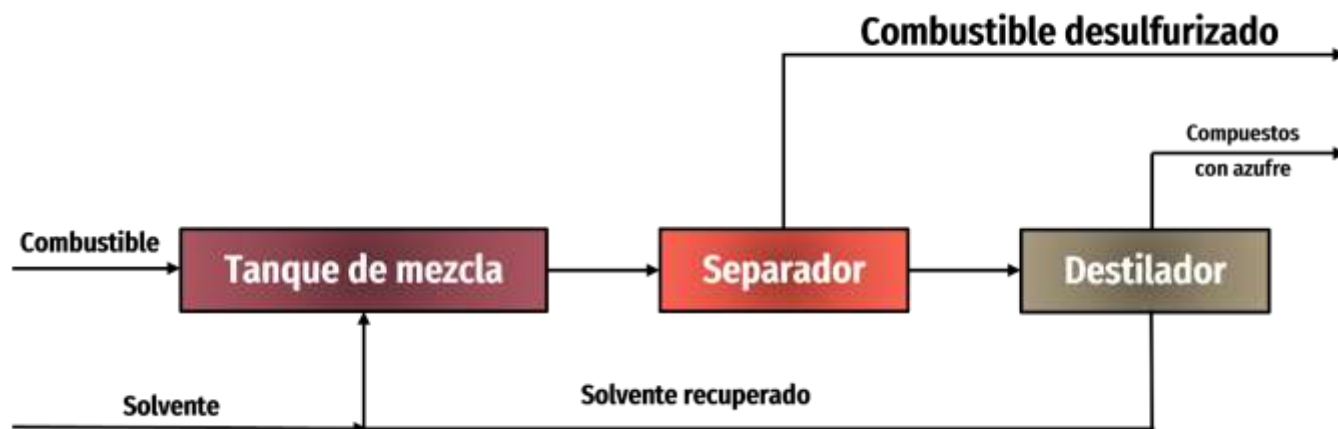


Ilustración 2. Flujo general del proceso de desulfuración extractiva [Elaboración propia]

Una de las principales ventajas de esta tecnología es su operación sin la necesidad de catalizadores ni hidrógeno. La selección cuidadosa de solventes permite extraer el azufre de manera eficiente, aunque la volatilidad de muchos de ellos limita su reutilización. Sin embargo, esta tecnología presenta un gran potencial industrial, ya que los subproductos obtenidos, como el dibenzotiofeno (DBT), son

compuestos de alto valor añadido con aplicaciones en la industria farmacéutica, cristales líquidos y materiales conductores [47]

DESULFURACIÓN OXIDATIVA

Esta tecnología es un método efectivo que emplea dos pasos como se ilustra en la figura 10. El primer paso de la reacción es la oxidación para transformar los compuestos sulfurados presentes en los combustibles en sulfóxidos o sulfonas. La elección del oxidante, que puede ser un peróxido orgánico o un ácido peróxidos perácidos, por ejemplo, permite adaptar el proceso a diferentes tipos de combustibles. Posteriormente, el segundo paso implica la separación de sulfonas mediante solventes orgánico [46]. La selección del solvente es crucial en este proceso y aunque el metanol es un solvente tradicional, los líquidos iónicos han ganado interés recientemente según Liu et al. Además, se ha reportado una variedad de oxidantes y solventes alternativos que pueden ser empleados [48]

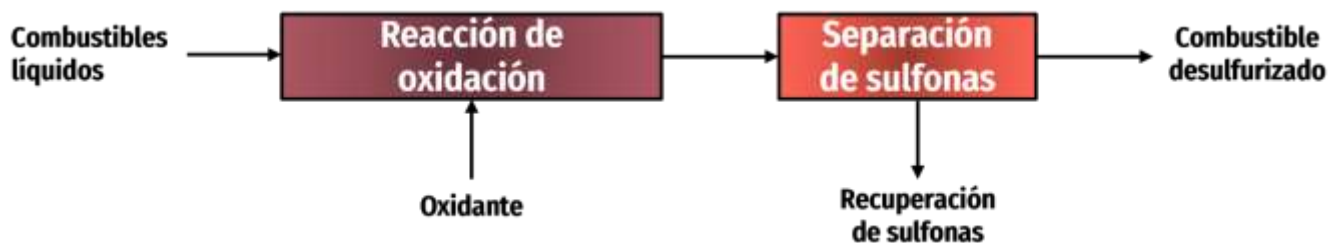


Ilustración 3. Flujo general del proceso de desulfuración oxidativa. [Elaboración propia]

Las Redes Metal-Orgánicas desempeñan un papel crucial en la ODS al actuar como catalizadores. Los sitios metálicos insaturados (CUS) presentes en su estructura funcionan como ácidos de Lewis, interactuando con el oxidante para generar especies intermedias metal-oxígeno. Estas especies, a su vez, dan lugar a la formación de superóxidos y radicales hidroxilos altamente reactivos, los cuales oxidan los sulfuros a través de un mecanismo de ataque nucleofílico, produciendo sulfóxidos y sulfonas.

BIODESULFURACIÓN

La desulfuración biológica requiere cepas de bacterias para eliminar los compuestos azufrados sin dañar la estructura de los compuestos azufrados. La reacción involucra que a través de las enzimas de los microorganismos pueden descomponer los compuestos azufrados presentes en los combustibles. La eficiencia de este proceso está directamente relacionada con las propiedades de las enzimas utilizadas. Es necesario desarrollar enzimas con mayor actividad, mayor vida útil y mayor tolerancia a diferentes condiciones para garantizar un proceso rentable y sostenible [49]. La sensibilidad de las enzimas a la temperatura es un factor limitante que debe ser abordado. Si bien, este proceso es ecológico no libera sustancias nocivas al ambiente y altamente eficiente porque no requiere de condiciones extremas de temperaturas o presión su principal desventaja es la sensibilidad de los microorganismos que afecta su manipulación, almacenamiento y uso es un problema importante que afecta a este proceso [49].

Entre las cepas de microorganismos más utilizados y que han demostrado su capacidad para realizar la desulfuración se encuentran: *Rhodococcus* sp. [50], *Gordonia* sp. [51], *Nocardia* sp., *Pseudomonas* sp. [52], *Sphingomonas* sp. [53], *Mycobacterium* sp. [54], *Brevibacillus* sp. [55] y *Bacillus subtilis* sp. [56]. En la figura 8 se detalla el proceso de biodesulfuración, donde las enzimas de *Gordonia* sp.

catalizan la oxidación selectiva del azufre, rompiendo los enlaces carbono-azufre y transformándolo en compuestos más simples.

DESULFURACIÓN POR ADSORCIÓN

Se considera una de las tecnologías de desulfuración más reciente en la eliminación del azufre en los compuestos azufrados. Su interés ha incrementado en la investigación debido a sus ventajas en comparación a las otras tecnologías, entre las que destacan la relativa facilidad de operación y adaptabilidad a diferentes procesadores de combustible. Este método implica únicamente poner en contacto el combustible con un adsorbente activado/funcionalizado para eliminar el azufre del combustible. Además de que no requiere hidrógeno y su funcionamiento se realiza en condiciones suaves considerado desde temperatura ambiente hasta los 100 °C aproximadamente, además de su capacidad de renovación adsorbente hacen de este método un método económico de desulfuración. Hasta la fecha, se han centrado en varios adsorbentes diferentes y se ha modificado la tecnología de procesos para adaptarse a la eliminación de azufre ultrabajo con menos de 10 a 15 partes por millón (ppm) de azufre.

Uno de los materiales más prometedores en la ADS son los MOF y los materiales a base de MOF ya que han mostrado una notable capacidad de adsorción debido a su estructura porosa, alta densidad de sitios metálicos y gran área superficial [13]. En particular, los MOF diseñados con ligantes, metales y una estructura porosa que mejoran la selectividad en la quimisorción y la fisisorción son deseables para la desulfuración por adsorción (ADS).

EL USO DE LOS MOF EN LA DESULFURACIÓN POR ADSORCIÓN

La absorción selectiva en MOF se basa en un conjunto de interacciones moleculares, como las de tipo empaquetamiento aquí interacciona anillos aromáticos, por afinidad uno le dona al otro, o por de forma

de lado, buscar tipos π - π [13, 58, 59], ácido-base (modelo de Lewis o Browsted, especificar normalmente se habla de Lewis) [60, 61] y por puente de hidrógeno [44, 62], así como la formación de complejos π [63]. Entre estas, las interacciones ácido-base son las más fuertes y determinantes para la selectividad, debido a la fuerte atracción electrostática entre especies donadoras y aceptadoras de protones. Los sitios metálicos insaturados (CUS) se forman en los MOF cuando se eliminan moléculas de disolvente (como H_2O y/o DMF) o ligantes del entorno de coordinación del metal [63, 64]. Estos sitios coordinativamente insaturados, con carácter ácido de Lewis, pueden interactuar fuertemente con moléculas que actúan como bases de Lewis, como los derivados del tiofeno. La formación de enlaces coordinativos entre los CUS y los átomos de azufre de los tiofenos, a través de interacciones ácido-base, es un mecanismo clave en la adsorción selectiva de estos compuestos en MOF.

La complejación π se ha posicionado como un mecanismo fundamental para la desulfuración adsortiva profunda (ADS) utilizando Estructuras Metal-Orgánicas (MOFs), especialmente para eliminar los compuestos de azufre más refractarios y difíciles de tratar por Hidrodesulfuración (HDS), como el dibenzotiofeno y sus derivados. Este proceso se basa en la interacción selectiva y sinérgica entre los Sitios Metálicos Abiertos (OMS) en los nodos del MOF y las nubes de electrones π de los anillos aromáticos presentes en las moléculas azufradas.

La interacción se descompone en dos componentes mutuamente reforzantes:

1. Componente σ (Donación de Ligando a Metal): La primera interacción se conoce como el componente σ . Ocurre a través de la superposición y donación de la densidad electrónica desde los orbitales π moleculares de enlace de los grupos aromáticos (el adsorbato de azufre) hacia los orbitales d vacantes u orbitales s más externos del OMS. Este paso inicia el enlace.

2. Componente π (Retrodonación de Metal a Ligando): La segunda interacción, conocida como el componente π (o retrodonación), refuerza el enlace. Consiste en la retrodonación de electrones desde los orbitales atómicos d llenos del metal hacia los orbitales de antienlace vacantes π^* del adsorbato.

Al funcionar conjuntamente, estos dos componentes establecen un enlace fuerte, pero reversible, que permite al MOF adsorber selectivamente los tiofenos. Esta formación de complejos π es necesaria para aplicaciones dirigidas a la separación/adsorción, puesto que las moléculas adsorbidas dentro de la estructura pueden desorberse a través de tratamientos térmicos o químicos suaves (regeneración), lo que facilita la reutilización del adsorbente para la producción continua de combustibles de ultra bajo azufre.

Si bien este proceso es importante, uno de los factores a considerar en la adsorción de los compuestos azufrados, son la forma y tamaño de poro del material adsorbente, en este caso el MOF, puesto que si los compuestos azufrados tienen un tamaño similar o menor que el diámetro del poro de MOF, el impedimento estérico conduce a una mayor resistencia a la adsorción [70]

REDES METAL-ORGÁNICAS

En la actualidad existen una clase de materiales que han atraído la atención en muchos campos de investigación como física, química y la ciencia de materiales[1], a estos materiales se les conocen como Redes Metal-Orgánicas (MOF por sus siglas en inglés) o también conocidos como Polímeros de Coordinación Porosos (PCP por sus siglas en inglés). Los MOF se definen de acuerdo a O.Yaghi como estructuras cristalinas de red periódicas compuestas de enlaces entre ligantes orgánicos y conectores o iones metálicos conocidos como nodos [2]. La estructura cristalina de estas estructuras se basa en la unión de dos componentes principales: los centros metálicos o *clusters* (considerados las Unidades

de Construcción Secundaria Inorgánicas - SBU), que funcionan como los nodos [3]; y los ligantes orgánicos (considerados las SBU Orgánicas), que actúan como los "puentes que conectan los nodos metálicos. Esta disposición única dota a los MOF de excelentes propiedades químicas y físicas, como una porosidad excepcionalmente alta y una elevada área superficial (que generalmente varía de 1000 a 10,000 m²/g), superando significativamente a otros materiales porosos convencionales como las zeolitas y los carbones activados.

Dentro de las estructuras de los MOF, los sitios activos con mayor relevancia se generan y exponen directamente a partir de las superficies internas de los poros (Fig. 2), facilitando la interacción con el adsorbato.

La estructura de los MOF también se distingue por su versatilidad en el tamaño de los poros, los cuales pueden variar desde microporos hasta macroporos. Esta amplia distribución del tamaño de poro les permite albergar una diversidad de especies moleculares y nanopartículas, funcionando como plataformas ideales para la encapsulación o la interacción con una gran variedad de analitos, que incluyen metales y nanopartículas, así como complejos metálicos, colorantes orgánicos y polioxometalatos [1] y muy recientemente se han estudiado los analitos biológicos como bacterias para su uso como materiales adsorbentes antibacteriales [4] y medicamentos para su liberación prolongada [5].

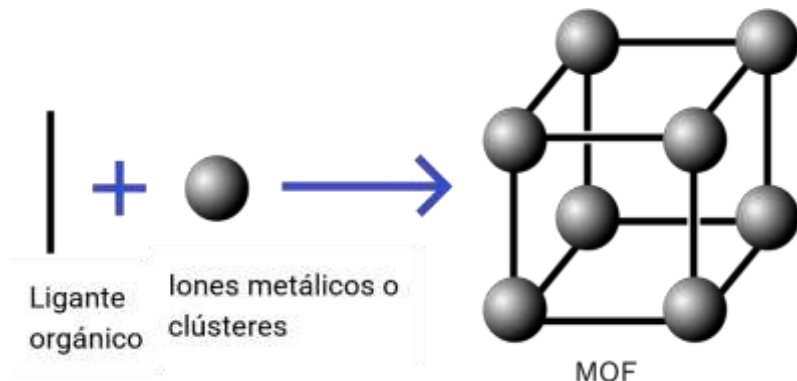


Ilustración 4. Representación de un MOF [Elaboración propia]

El nombre de las estructuras de los MOF generalmente viene de una mezcla de diversos factores como ejemplo el grupo o lugar donde se sintetizó por primera vez, además del número siguiente al último descubierto y en ocasiones se menciona el nodo metálico o el ligante utilizado. Por ejemplo:

UiO-66

→**UiO** Significa University of Oslo, este es el lugar donde se sintetizó por primera vez

→**66** Es un numero asignado por el grupo de investigadores

MIL-53

→**MIL** Significa Materials of Institut Lavoisier (Francia), lugar donde fue desarrollado

→**53** es el numero de la serie

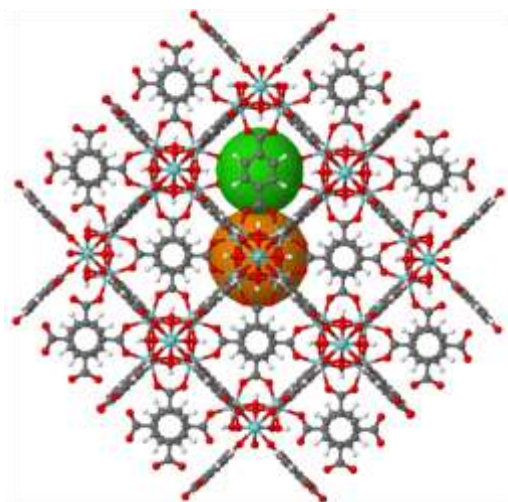


Ilustración 5. Representación del MOF UiO-66 [3]

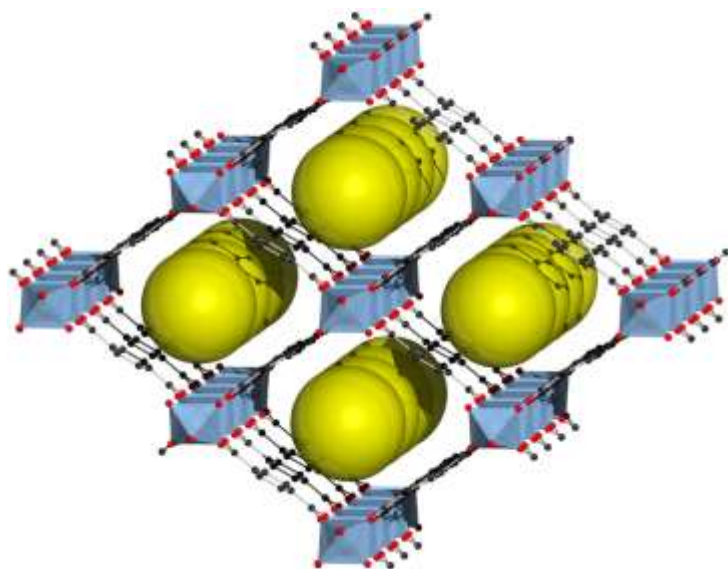


Ilustración 6. Representación del MOF MIL-53 [3]

REDES ZEOLITICAS DE IMIDAZOLATO

Las estructuras de Imidazolato del tipo zeolíticas (ZIF; por sus siglas en inglés), son una subfamilia de los MOF y se destacan porque en su estructura se encuentran compuestas por metales de transición que pueden ser Zn^{2+} o Co^{2+} y que se conectan a diferentes ligantes de imidazolato como se muestra en la figura 2. Estos diferentes ligantes han dado lugar a diversas estructuras con topologías similares a las zeolitas, de ahí que provengan su nombre zeolíticas[6]. La unidad de construcción primaria de los ZIF está formada por enlaces de unión entre el metal de transición (T= ion metálico) y el ligante (IM=imidazolato) con un ángulo de 145° muy similar al ángulo de Si-O-Si en las zeolitas [6] como se muestra en la figura 2.

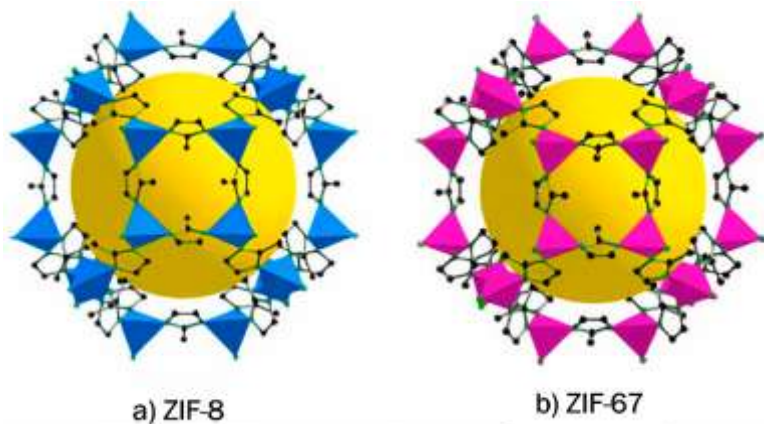


Ilustración 7. Estructuras Zeolíticas de Imidazolato, a) ZIF-8 compuesto por Zn^{2+} y 2-*mIm*, b) ZIF-67 compuesto por Co^{2+} y 2-*mIm*

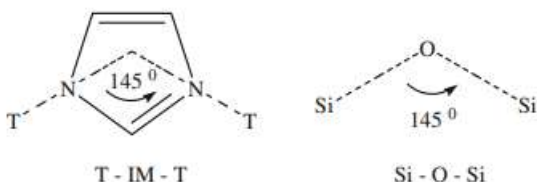


Ilustración 8. Metal-imidazolato en ZIF vs. ángulo de enlace Si-O en zeolitas [7]

La similitud topológica surge porque el ángulo de enlace **metal-imidazolato-metal** es casi idéntico al ángulo Si-O-Si de las zeolitas, permitiendo que las ZIFs cristalicen en topologías conocidas, como la **SOD** (Sodalita) del ZIF-8 o la **RHO** del ZIF-11.

Mediante la implementación de diversas síntesis, hasta el año 2010 se habían reportado 105 topologías de ZIF[8], en los siguientes cinco años se adicionaron más de 90 estructuras y hasta hoy en día se han propuesto hasta 207 ZIF[9].

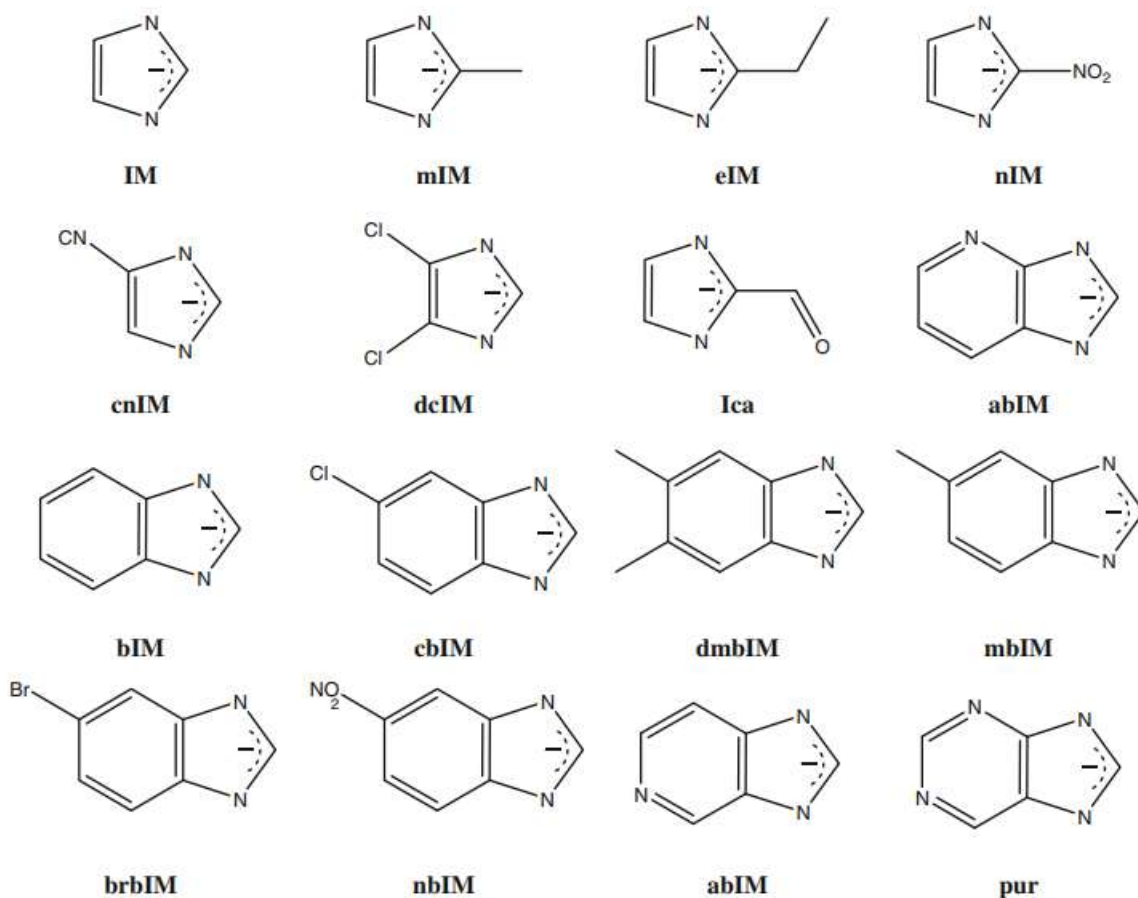


Ilustración 9. Ligantes de imidazolato utilizados para la síntesis de ZIF [8]

Entre la síntesis de los ZIF la mayoría se preparan mediante síntesis de tipo solvotermal o hidrotermal, aunque también se han reportado del tipo microondas, sonoquímica, mecanoquímica, conversión en gel seco, basada en óxido/hidróxido sin disolventes y electroquímica. Todas estas síntesis son muy similares para los MOF, más adelante se explicarán a detalle.



Ilustración 10. Síntesis de ZIF y MOF [Elaboración propia]

Mansaour et.al publicaron recientemente la síntesis de un ZIF-67 híbrido con capas dobles de hidróxidos metálicos (LDH) para la remoción de compuestos azufrados, en su publicación sus resultados mostraron que el ZIF-67@LDH posee una buena estabilidad térmica y una alta capacidad de adsorción y una notable selectividad hacia compuestos como el tiofeno y el dibenzotiofeno (DBT), atribuido a su estructura porosa jerárquica y a las interacciones π - π , Además, este material presentó una excelente capacidad de reciclado, conservando su eficiencia después de cinco ciclos de adsorción-desorción[10]. Por otro lado, Wu et al. demostraron la eficacia de un sistema compuesto híbrido al combinar el ZIF-8, un MOF altamente poroso y estable, con Líquidos Iónicos Porosos (PILs). Este diseño sinérgico permitió la adsorción y extracción selectiva de compuestos azufrados del combustible, mediante un proceso sostenible. Los resultados de la investigación fueron contundentes: el compuesto híbrido ZIF-8/PILs presentó una capacidad de remoción marcadamente superior a la de los PILs o el ZIF-8 por separado, alcanzando una eficiencia de 72.41% para el tiofeno y 80.87% para el benzotiofeno. Esta alta selectividad y rendimiento posicionan al sistema híbrido como una estrategia

prometedora para la desulfuración profunda. Además, los materiales demostraron buena estabilidad química y capacidad de reciclado tras varios ciclos[11].

En conclusión, los MOF y los ZIF muestran mucha similitud en cuanto a su estructura al estar formados por nodos metálicos coordinados a ligantes orgánicos dando lugar a una estructura altamente porosa y ordenada. La principal similitud radica en que los ZIF son una subclase de MOF, pero con ligandos del tipo imidazolato, lo que les otorga estructuras topológicamente similares a las zeolitas y una mayor estabilidad térmica y química en algunos casos. Por lo tanto, tanto los MOF como los ZIF comparten principios de diseño y funcionalidad, diferenciándose principalmente en el tipo de ligando y la topología resultante.

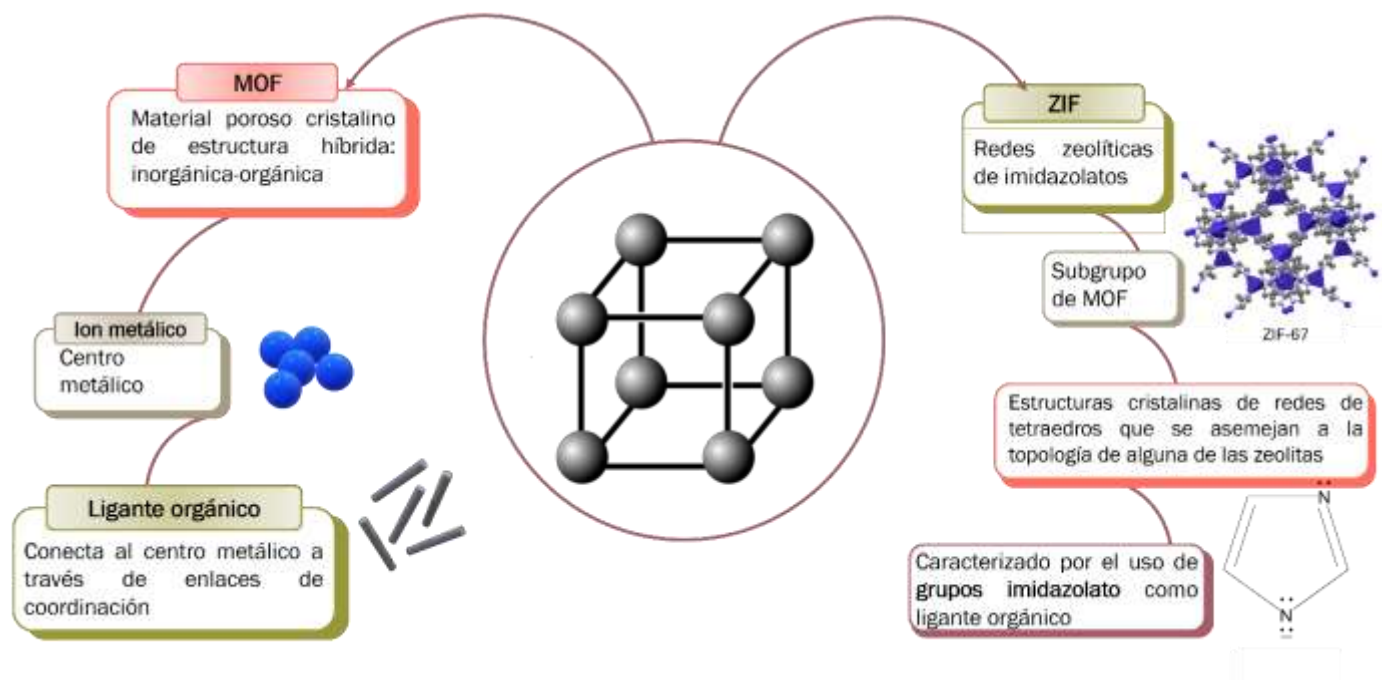


Ilustración 11. Esquema de diferencias entre el ZIF y MOF [Elaboración propia]

ruedas de paleta cuadradas (cuatro puntas), **prismas trigonales** (seis puntas) u **octaedros** (también con seis puntas [2]).

CATIONES EMPLEADOS EN LAS REDES METAL-ORGÁNICAS

La naturaleza del catión ejerce una influencia determinante en las propiedades de los compuestos de coordinación. Por un lado, el tamaño y la configuración electrónica del ion metálico influyen directamente en el número y disposición de los ligandos que pueden coordinarse a él. Generalmente, cationes más grandes y con mayor número de orbitales disponibles tienden a formar complejos con mayor número de coordinación. Por otro lado, la carga del ion metálico también juega un papel crucial en la estabilidad de los compuestos. Iones con mayor carga tienden a formar complejos más estables debido a las interacciones electrostáticas más fuertes con los ligantes [12, 13].

Si bien la síntesis de MOF tradicionalmente se ha centrado en un único metal, en los últimos años se ha observado un creciente interés en la incorporación de múltiples metales en una misma estructura. Esta estrategia permite aprovechar las propiedades complementarias de cada metal, dando lugar a materiales con características únicas. Por ejemplo, la combinación de Mn(II) y Ti(IV) en el MUV-10 resulta en un material con alta estabilidad estructural, gracias al Ti(IV), y excelentes propiedades catalíticas atribuidas al Mn(II). La sustitución completa del Mn(II) por Ca(II) conduce a la pérdida de la actividad catalítica, confirmando así el papel fundamental del Mn(II) en este proceso [14].

Esta dependencia del catión permite observar una gama diversa de utilidades, además la ubicación del catión en la tabla periódica influye directamente en las propiedades y el comportamiento del MOF resultante [15-19].

Tabla 2. MOFs representativos según su centro metálico: propiedades y aplicaciones

Metales de transición	Ejemplo de MOF	Propiedades clave
Zn ²⁺	MOF-5	Geometría tetraédrica; estable
Cu ²⁺	HKUST-1 (Cu ₃ (BTC) ₂)	Forma "paddlewheel"; estabilidad térmica y química
Co ²⁺ , Ni ²⁺	M-MOF-74	Utilizados para catálisis
Fe ³⁺	MIL-100, MIL-101	MOF con alta porosidad; potencial en biomedicina
Zr ⁴⁺	UiO-66	Extremadamente estables; útiles para adsorción y catálisis
Metal Lantánidos	Ejemplo	Aplicaciones
Eu ³⁺ , Tb ³⁺ , Yb ³⁺	Ln-MOF	Fotoluminiscencia, sensores ópticos
La ³⁺ , Ce ³⁺	MOF con funciones redox	Catalizadores o sensores
Metal	Ejemplo	Propiedades
Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺	Ej: Mg-MOF-74	Menor toxicidad; útiles en aplicaciones ambientales y biomédicas

La tabla presenta una clasificación de distintos tipos de los MOF en función del metal utilizado como nodo central. Se agrupan en tres categorías principales: metales de transición, metales lantánidos y metales alcalinotérreos. Para cada grupo, se incluyen ejemplos representativos de MOF, sus propiedades estructurales clave o sus aplicaciones más relevantes.

En el caso de los metales de transición, se destacan MOF como MOF-5 (Zn²⁺), HKUST-1 (Cu²⁺) y MIL-101 (Fe³⁺), los cuales exhiben propiedades como geometrías estables, alta porosidad y utilidad en catálisis o adsorción. Los MOF basados en lantánidos, como los construidos con Eu³⁺ o Tb³⁺, presentan aplicaciones en

fotoluminiscencia y sensores ópticos, mientras que otros con La^{3+} o Ce^{3+} tienen funciones redox útiles en catálisis. Finalmente, los metales alcalinotérreos como Mg^{2+} , Ca^{2+} y Sr^{2+} permiten el diseño de MOF con menor toxicidad, adecuados para aplicaciones ambientales y biomédicas.

Esta clasificación permite visualizar la versatilidad de los MOF según el metal central utilizado, destacando su potencial en distintas áreas como la catálisis, la separación de compuestos y el desarrollo de sensores o materiales funcionales avanzados.

LIGANTES UTILIZADOS EN LAS REDES METAL-ORGÁNICAS

El continuo avance en la síntesis de MOF abre nuevas posibilidades, ofreciendo soluciones innovadoras a los desafíos científicos. La síntesis de MOF con diferentes ligantes permite obtener diversas estructuras y propiedades que abarca una amplia gama de productos para la síntesis de nuevos compuestos.

Los ligantes en los MOF se clasifican principalmente por su átomo donador. Los más comunes son los O-dadores (como los carboxilatos, que representan el 20% de los MOF) y los N-dadores (destacando los imidazolatos, base de los ZIF). Los S-dadores son menos frecuentes. Los fosfonatos aunque menos utilizados, ofrecen mayor estabilidad a los MOF gracias a enlaces más fuertes.

LIGANTES CARBOXÍLICOS

Este tipo de ligantes son muy comunes debido a la capacidad de los grupos carboxilo ($-\text{COOH}$) para coordinarse fuertemente con cationes metálicos. Ligantes como el ácido tereftálico o el ácido bencenotricarboxílico, contienen grupos carboxilo ($-\text{COOH}$) que se enlazan fuertemente con centros metálicos como Zn^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} o Zr^{4+} , generando estructuras tridimensionales con cavidades internas bien definidas. La ventaja de los ácidos carboxílicos es que pueden formar MOF con grandes tamaños de poro, alta estabilidad térmica y estructura de unidades de construcción secundarias (SBU), lo que

previene eficazmente la interpenetración de la red[20]. Ejemplos de estructuras con estos ligantes son los que se muestran en la figura 10.

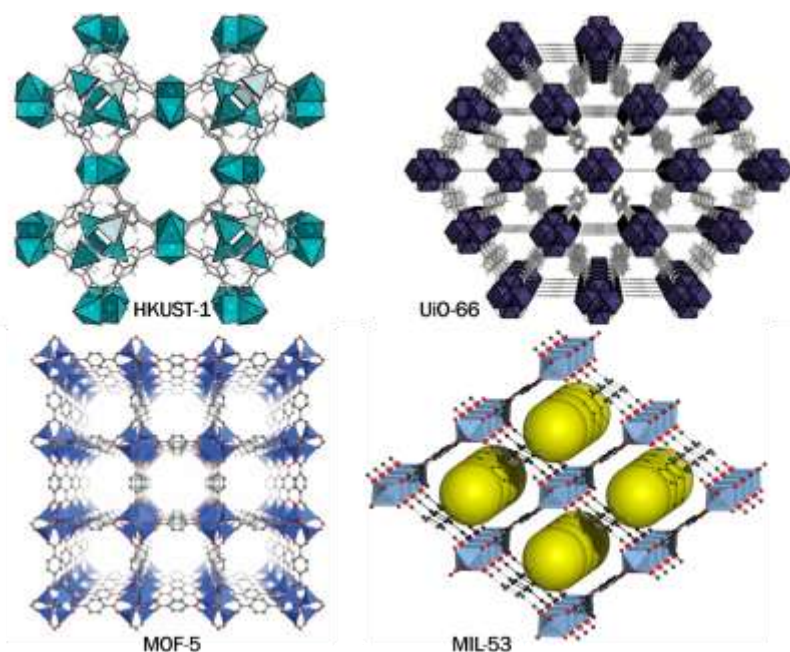


Ilustración 13. MOF sintetizados con ligantes carboxílicos [3]

LIGANTES CON NITRÓGENO

Este tipo de ligantes, son ligantes que bien como su nombre lo dice presentan en su estructura átomos de nitrógeno, estas estructuras presentan una mayor capacidad de coordinación. Los ligantes nitrogenados comunes, como la piridina y la 4,4'-bipiridina (figura 14), son neutros. En comparación con los ligantes de ácidos carboxílicos, son más estables en soluciones alcalinas. Por lo tanto, los ligantes nitrogenados se han estudiado ampliamente para la construcción de MOF estables con enlaces nitrógeno-metal.

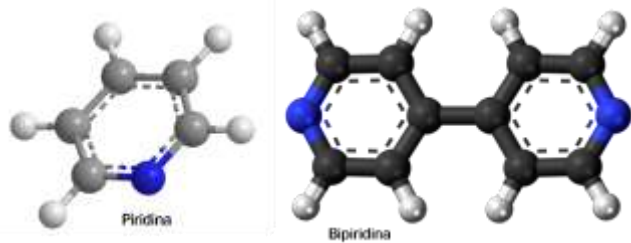


Ilustración 14. Ejemplos de ligantes con nitrógeno

LIGANTES MOF DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS NITROGENADOS

El siguiente grupo de ligantes son los conocidos como ácidos carboxílicos nitrogenados. Los compuestos de estos materiales son aquellos que contienen en su estructura tanto un grupo carboxílico (-COOH) junto con un átomo de nitrógeno. Este átomo es importante porque su presencia ofrece una ventaja en la síntesis del MOF, ya que permite mejorar los nodos de coordinación y así funcionalizar la estructura final del MOF, lo que abre un abanico de posibilidades en sus propiedades. Hoy en día existen una gran variedad de MOF sintetizados con este tipo de ligantes.

El IRMOF-3 es un MOF destacado en esta categoría de ligantes, aquí se emplea el ácido 2-aminotereftálico (agregar figura del ligante) como ligante, el cual es estructuralmente similar al ácido tereftálico, pero con la adición de grupos amino[21]. Estos grupos son importantes porque permiten tener ciertas propiedades que lo vuelven un material muy útil en aplicaciones como la catálisis y la adsorción. Otro ejemplo similar está el MIL-101-NH₂ (llamado así por la presencia de grupos amino), este MOF se caracteriza por ser una estructura más versátil en comparación con el MIL-101 una mejor captura de CO₂ como aplicación. [21]

Otra de las ramas de los MOF son los conocidos BioMOF, hasta la fecha son considerados como una nueva clase de materiales porosos cristalinos desarrollados en la última década. Estas estructuras se destacan por tener biomoléculas introducidas como componentes de los MOF que otorgan compatibilidad biológica [22] pero que de igual manera presentan ligantes carboxílicos nitrogenados. Las biomoléculas introducidas como componentes de los MOF otorgan compatibilidad biológica a este tipo emergente de materiales, lo que brindaría nuevas oportunidades de aplicación en biología, medicina y diversos campos, un ejemplo de este tipo de estructuras es el BioMOF-1 construido con ácido iminodiacético y adenosina como ligantes, ambos ricos en nitrógeno, orientados a aplicaciones biomédicas[23].

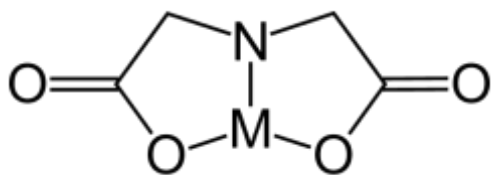


Ilustración 15. Estructura del ácido iminodiacético [Elaboración propia]

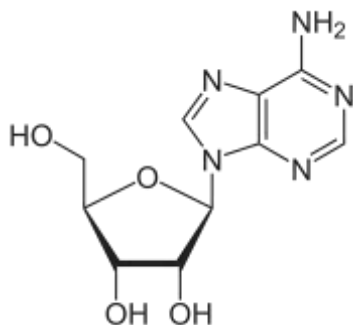


Ilustración 16. Estructura de la adenosina [Elaboración propia]

SÍNTESIS DE LOS MOF

Las diversas geometrías que adoptan los MOF permiten generar amplios espacios en sus cavidades. Esto se traduce en tamaños de poro adecuados, los cuales pueden ser modulados mediante la selección cuidadosa del centro metálico y el ligante orgánico, así como mediante la variación de las condiciones de síntesis.

Métodos de síntesis de Redes Metal-Orgánicas



Ilustración 17. Métodos de síntesis de MOF [Elaboración propia]

Los métodos de síntesis en fase líquida se caracterizan por la disolución de los precursores metálicos y los ligandos orgánicos en un solvente adecuado y son los que más se utilizan para el desarrollo de los MOF. Además de la elección del método de síntesis y las condiciones de reacción existen otros factores como agitación, tiempo de reacción, solvente y naturaleza de los precursores como el nodo metálico y el ligante orgánico; estos últimos se explicaron anteriormente.

EVAPORACIÓN LENTA

La síntesis de MOF utilizando la evaporación lenta es el método más ampliamente utilizado para la obtención de cristales que generalmente aplica esta síntesis cuando el objetivo es diseñar cristales grandes que puedan ser caracterizados mediante técnicas como difracción de rayos x de monocristal. Este método consiste en la disolución de una sal metálica y el ligante orgánico en un disolvente que pueden ser DMF, etanol, agua, etc y así permitir que la solución se concentre gradualmente mediante la evaporación natural del disolvente a temperatura ambiente entre 20-25 °C conforme el disolvente

se evapora y su volumen disminuye la sobresaturación de los metales y el ligante dan lugar a la nucleación y crecimiento lento de los cristales del MOF. Aunque este método es más lento que las técnicas solvotermales, su simplicidad experimental y la posibilidad de obtener cristales grandes lo convierten en una herramienta útil para estudios fundamentales de la estructura de estos materiales porosos[24]

SÍNTESIS HIDROTHERMAL

Se conoce como hidrotérmal cuando se emplea agua como solvente[25], y es un método de lo más utilizados para la obtención de los MOF, su función es la reacción de las sales metálicas y los ligantes orgánicos en un medio acuoso bajo condiciones de alta temperatura y presión autógena que se realizan dentro de un reactor o también conocidos como autoclaves (figura 13). Durante la síntesis los reactivos se disuelven y se someten a temperaturas entre 100° y 220° C que pueden ser desde horas y extenderse hasta los días, lo que conlleva una cristalización controlada. Entre los ejemplos que más utilizan este síntesis son los MOF llamados MIL-53 (Fe), MIL-53 (Cr) y MIL-53 (Al) las cuales han sido caracterizadas por su alta pureza cristalina y comportamiento poroso[26]. Esta técnica tiene presenta como ventaja cristales de alta calidad por su crecimiento controlado lo que conlleva a un control de fase pero sobre todo se puede clasificar como una metodología más verde.

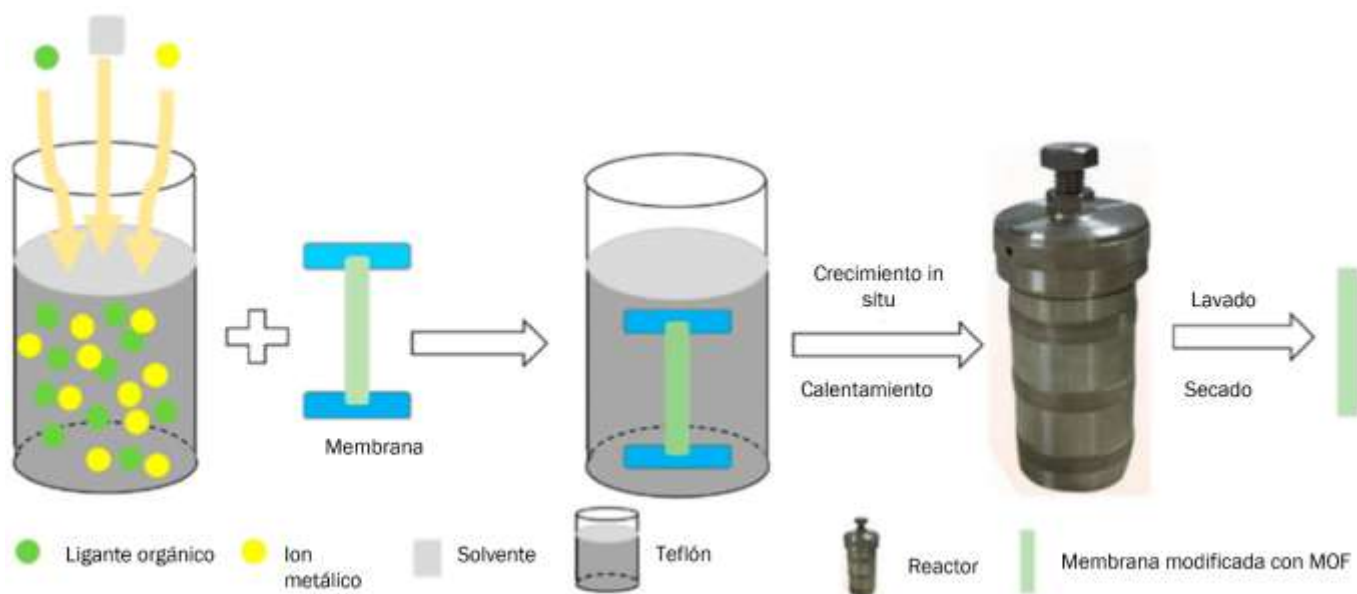


Ilustración 18. Ejemplo de una síntesis solvotermal de MOF [27]

SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA

A diferencia de los métodos de síntesis convencionales, esta técnica ofrece ventajas significativas como es tiempos de síntesis notablemente reducidos y condiciones de reacción más suaves[28].

También brinda la posibilidad de influir en la reacción directamente ofreciendo así un mayor control como la capacidad de realizar la síntesis de manera continua [29].

Este proceso es bien utilizado para la construcción racional de una gran cantidad de MOF y su síntesis se basa en la formación de polvos y películas microcristalinos. En esta metodología el primer MOF reportado sintetizado fue el HKUST-1 reportado por BASF en el año 2005 y se probó para su uso en la purificación de gases, más en específico en la eliminación del tetrahidrotiofeno del gas natural, el almacenamiento de H_2 y la separación de la mezcla de gases Kr/Xe[30].

La disolución anódica, desarrollada y patentada por BASF en 2005, es el método de electrosíntesis más conocido[31]. En este método, se utiliza un electrodo como fuente de iones metálicos. El electrodo se coloca en una solución del ligante, que a menudo también contiene un electrolito. Al aplicar un

voltaje o corriente apropiados, el metal se disuelve y los iones metálicos necesarios para la formación del MOF se liberan cerca de la superficie del electrodo. Los iones metálicos reaccionan inmediatamente con los enlazadores presentes en la solución y el MOF se forma cerca de la superficie del electrodo. Por lo tanto, a diferencia de los otros métodos de síntesis, el ion metálico no es suministrado por un precursor de sal sino por la oxidación del electrodo. Por lo tanto, se puede evitar la variación en la cinética de la formación del MOF relacionada con la fuente de precursores metálicos [p. ej., $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ frente a $\text{Cu}(\text{OAC})_2$] [31].

Crucialmente, al obtener los iones metálicos a través de la disolución anódica controlada de un electrodo en lugar de utilizar sales metálicas precursoras, se evita la generación de subproductos aniónicos no deseados, como los cloruros o nitratos, lo que simplifica la purificación y optimiza los costos. Esta precisión inherente no solo asegura un control exquisito sobre la morfología y el tamaño de partícula, sino que también la posiciona como una técnica ideal para el escalado industrial y el desarrollo de películas y membranas de MOF de alta calidad.

SÍNTESIS DE MICROONDAS

La síntesis de microondas es una de las metodologías más utilizadas por su eficiencia energética para realizar síntesis rápida de materiales en condiciones hidrotermales. Sus ventajas además de la rapidez son la selectividad de la fase, la distribución estrecha del tamaño de la partícula y el fácil control de la morfología. La solución se coloca en un recipiente de teflón, se sella y se coloca en el microondas durante la temperatura y el tiempo establecido. La síntesis de MOF asistida por microondas es una técnica acelerada que emplea radiación electromagnética para calentar la mezcla de reacción. A diferencia del calentamiento convencional (por conducción o convección), el microondas genera un calentamiento interno por conversión de energía, donde las ondas interactúan directamente con los

dipolos moleculares (como el disolvente), elevando la temperatura de manera rápida y uniforme. Este calentamiento ultrarrápido permite que las reacciones de cristalización, que típicamente tardarían horas o días por métodos solvotérmicos tradicionales, se completen en solo minutos. Como ventajas, esta técnica no solo reduce drásticamente el tiempo de síntesis y el consumo energético, sino que también promueve la nucleación rápida de partículas más uniformes, lo que resulta en mayores rendimientos y un mejor control sobre el tamaño final del cristal del MOF.

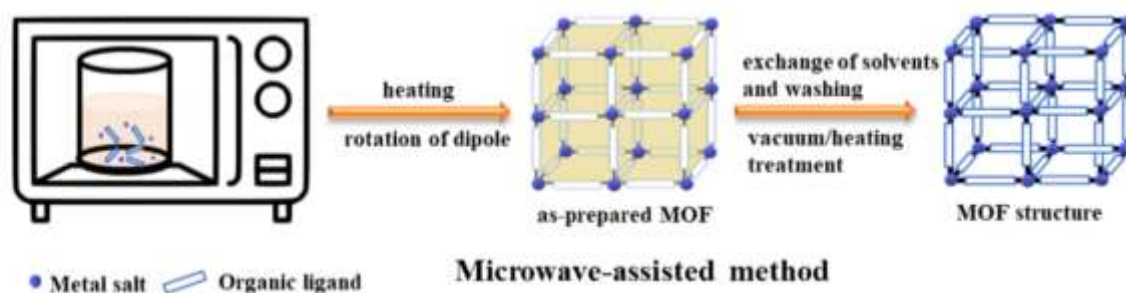


Ilustración 19. Síntesis de microondas de estructuras de MOF [27]

La primera síntesis rápida con este método fue reportada por S. Jhung fue la del MOF llamado Cr-MIL-100 [7]. Este material se obtuvo en tan solo 4 horas a 220°C, con un rendimiento del 44%, comparable al método hidrotermal convencional (220°C, 4 días).

SÍNTESIS SOLVOTERMAL

Este método es el más común para sintetizar MOF debido a su simplicidad y se utilizan solventes orgánicos (próticos o apróticos).

El proceso consiste en mezclar las sales metálicas y los ligantes orgánicos en un solvente adecuado, que asegure la solubilidad total de los reactivos. Esta mezcla se introduce en una autoclave de teflón y se calienta a temperaturas superiores a 400 K y altas presiones durante varias horas o incluso días.

La alta temperatura y presión favorecen la disolución de las sales metálicas y la nucleación de los cristales de MOF. Es importante destacar que existen dos regímenes de temperatura: solvotérmico (por encima del punto de ebullición del solvente bajo presión autógena) y no solvotermal (por debajo o en el punto de ebullición del solvente a presión atmosférica). Sin embargo, el término solvotermal se utiliza comúnmente para ambos casos.

PROCESO DE CRISTALIZACIÓN

El proceso de cristalización de un material cristalino como un MOF tiene un paso fundamental que es la nucleación. Este es un proceso complejo que involucra múltiples etapas pero que, si bien se sigue estudiando su mecanismo, se conoce que es una parte importante en el área de Ciencia de Materiales porque permite determinar muchas propiedades de la fase cristalina del material cristalino, así como es importante en la industria química, farmacéutica y muy elemental en los fenómenos fisiológicos y patológicos, por ello es clave comprender el mecanismo de la nucleación en los cristales de una solución.

La cristalización de los MOF la podemos describir en cuatro pasos:

1. Solubilidad de los reactivos
2. Formación de complejos intermedios
3. Nucleación
4. Proceso de cristalización

Cuando estas etapas se forman de manera correcta, podemos obtener diversos tipos de cristales, sin embargo, cuando esto no es así, es debido a factores que afectan el proceso de la nucleación, por ejemplo, la temperatura, presión, naturaleza del solvente, pH y la sobresaturación.

La nucleación en la síntesis solvotermal de los MOF puede ocurrir a velocidades rápidas o lentas[32]. En la nucleación rápida se forman numerosos cristales casi de manera simultánea, a medida que el

soluto se agota, la nucleación cesa dando como resultado cristales de tamaño semejante. Por el contrario, en la nucleación lenta, la formación de nuevos cristales se ve obstaculizada a la escasez de áreas que permitan el proceso de nucleación dentro del recipiente. Esto resulta en un menor número de cristales, pueden presentar una amplia distribución de tamaños debido a que continúan creciendo mientras aún queda soluto disponible.

SÍNTESIS SONOQUÍMICA

la metodología de MOF por medio de sonoquímica es una técnica cuyo principal factor son la presencia de ultrasonido, es decir ondas sonoras de alta frecuencia (generalmente entre 10MHz) en una mezcla de reacción a temperatura ambiente logrando así la formación de pequeñas partículas que dan la formación de las estructuras[33]. Esta técnica permite sintetizar MOF por métodos no tan convencionales como los mencionados anteriormente. La química de esta metodología ocurre porque en líquido se producen burbujas llamadas cavitaciones, estas cavitaciones producen microzonas con temperaturas muy puntuales que pueden alcanzar hasta los 10,000 °C y esto permite la presencia de fuerzas de cizallamiento provocando así una mayor velocidad de nucleación y por ende el crecimiento de los cristales. Entre las principales ventajas es el tiempo reducido para la síntesis, un crecimiento de cristales más pequeño pero uniforme y la posibilidad de controlar la morfología del MOF[34].

REDES METAL-ORGÁNICAS (MOF) BIMETÁLICAS

Otro método para potencializar aún más las propiedades de los MOF como materiales adsorbentes en aplicaciones como la catalítica y selectiva es diseñar a MOF bimetálicos. Estos MOF son el resultado de la adición de un segundo centro metálico dentro del nodo inorgánico de la red [35, 36]

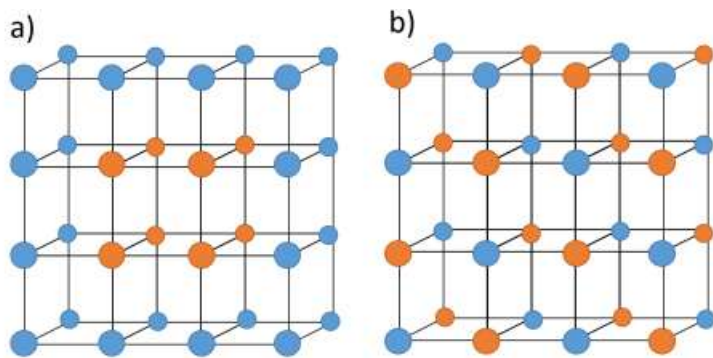


Ilustración 20. Representación de un MOF bimetálico tipo core-shell (A) y un MOF [8]

Los MOF bimetálicos ofrecen una versatilidad estructural única, permitiendo la combinación de diferentes metales en nodos monometálicos o mixtos (Figura 7). Esta característica facilita la realización de procesos en tándem o la sinergia entre metales para obtener productos específicos. Además de la incorporación de iones metálicos, los MOF bimetálicos pueden incluir complejos metálicos o nanopartículas, ya sea en los ligantes, nodos o poros, ampliando aún más sus propiedades catalíticas y de adsorción.

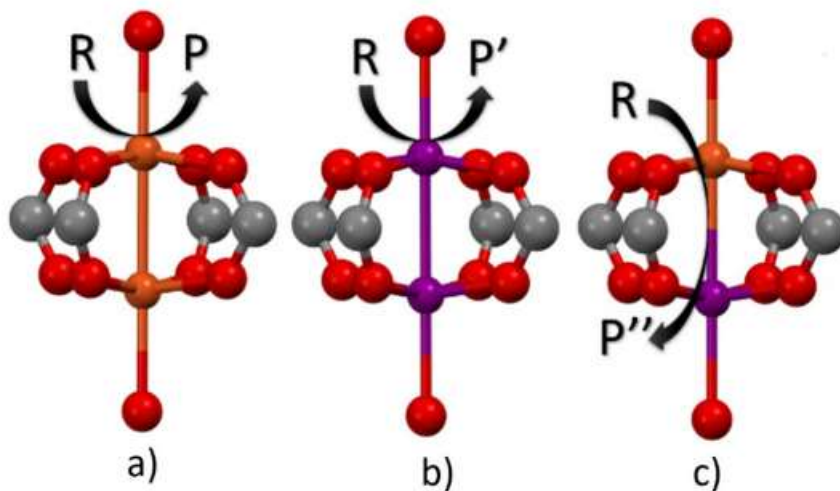


Ilustración 21. Nodo monometálico (A y B), nodo bimetálico (C) [2]

POLÍMEROS

Para evaluar el desempeño de los MOF, se seleccionó el poliestireno como soporte. Los polímeros son macromoléculas esenciales que constituyen la base de materiales plásticos, fibras y resinas. Su estructura es una cadena larga formada por la repetición de unidades moleculares más pequeñas, llamadas monómeros. El PS es un ejemplo ubicuo de esta clase, clasificado específicamente como un termoplástico que se deriva del monómero estireno. Esta clasificación termoplástica es clave, ya que significa que el puede ser repetidamente calentado y ablandado para su moldeo y enfriado para su solidificación, un rasgo que permite su alta versatilidad y reciclabilidad. Dependiendo del proceso de fabricación, el poliestireno se encuentra comúnmente en dos formas: como poliestireno cristalino, un sólido rígido y transparente, o como poliestireno expandido, una espuma ligera, opaca y flexible (a menudo conocida como unicel) que es ideal para aplicaciones de empaque protector, aislamiento térmico y amortiguación.

La estructura de la cadena polimérica determina las propiedades finales del material, lo que lleva a su clasificación en tres categorías principales. Los polímeros lineales se distinguen por sus cadenas largas y continuas, sin ramificaciones, lo que permite un empaquetamiento denso y, consecuentemente, una alta densidad y cristalinidad que se traduce en mayor rigidez y resistencia. Por otro lado, los polímeros ramificados presentan cadenas laterales secundarias que dificultan el empaquetamiento eficiente, resultando en una menor densidad y cristalinidad, lo que los hace generalmente más suaves y flexibles. Finalmente, los polímeros entrecruzados (o reticulados) forman una red tridimensional gigante donde las cadenas están unidas por enlaces covalentes fuertes; esta estructura restringe severamente el movimiento, haciendo que los materiales sean rígidos, duros y termoestables, lo que significa que no se funden ni se ablandan con el calor, sino que se descomponen.

EQUIPOS DE CARACTERIZACIÓN

La caracterización de los materiales sintetizados en este proyecto se realizó mediante un conjunto de técnicas clave para confirmar su estructura cristalina, morfología superficial y composición funcional y elemental.

Para el análisis de Difracción de Rayos X en Polvo (DRX), se utilizó un difractómetro Rigaku Ultima IV equipado con radiación $\text{CuK}\alpha$ (40 kV y 40 mA). Las mediciones se tomaron en el rango 2θ de 5° a 80° , empleando un tamaño de paso fino de 0.02° y una velocidad de barrido de 2° por minuto, lo que es esencial para asegurar una alta resolución y la obtención de datos significativos de la fase.

La composición elemental de los materiales se determinó mediante Fluorescencia de Rayos X (XRF) utilizando un equipo marca Shimadzu verificando la presencia y la proporción de los iones metálicos incorporados en la estructura del MOF, así como los compuestos que contenía el combustible.

Posteriormente, la morfología superficial y las características topográficas de las partículas se examinaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), utilizando un equipo JEOL JCM-6000. Las muestras se prepararon esparciéndolas sobre una cinta de carbono y se recubrieron con una capa delgada de oro para garantizar la conductividad, analizando la superficie bajo un potencial de tubo típicamente de 5 kV.

Finalmente, el análisis de grupos funcionales y la confirmación de los enlaces de coordinación se realizaron mediante Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (IR-TF) con un equipo Shimadzu modelo Tracer. Los espectros se midieron con una resolución de 4 cm^{-1} , promediando un alto número de scans (40) para mejorar la relación señal-ruido. Los desplazamientos significativos de las bandas confirmaron la formación de los enlaces deseados.

HIPÓTESIS

Evaluar el efecto de la incorporación de dos centros metálicos en una red metal-orgánica sobre la capacidad de adsorción de compuestos azufrados (benzotiofeno y 4,6-dimetilbenzotiofeno), con el fin de determinar si la presencia de mayores sitios activos o volumen de poro incrementa la afinidad hacia compuestos azufrados.

OBJETIVO

Establecer una comparación entre los sitios activos y la porosidad de una estructura bimetálica tipo MOF y el poliestireno proveniente de empaques flexibles multicapa, con el fin de evaluar sus diferencias estructurales y determinar su posible potencial en la adsorción de compuestos que contienen azufre, como benzotiofeno y 4,6-dimetilbenzotiofeno.

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

EXPERIMENTAL

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

MATERIALES Y REACTIVOS

Los productos químicos se adquirieron de Sigma Aldrich y se utilizaron sin purificación adicional, incluyendo nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), de cobre hexahidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y N,N-dimetilformamida (DMF).

El combustible y el soporte fueron proporcionados por un proyecto en colaboración.

SÍNTESIS DEL MOF-5 CON EL METAL: Cu

La síntesis del MOF bimetálico ha sido llevada a cabo disolviendo nitrato de zinc hexahidratado (6.1mmol) como fuente de metal principal. El segundo metal nitrato de cobre hexahidratado (6.1mmol) y ácido 1,4-benzenodicarboxílico (2.0mmol) en 180mL de DMF, luego se mantuvo en agitación durante 30 min. La mezcla se colocó en una estufa a 120°C . Cada mezcla de reacción se sacó de la estufa a intervalos 24, 48, 72 y 144h, se deja enfriar a temperatura ambiente.

El sólido se lavó añadiendo 30mL de DMF y se dejó reposar 24h, después de ese tiempo el sólido obtenido luego se secó a 30°C .

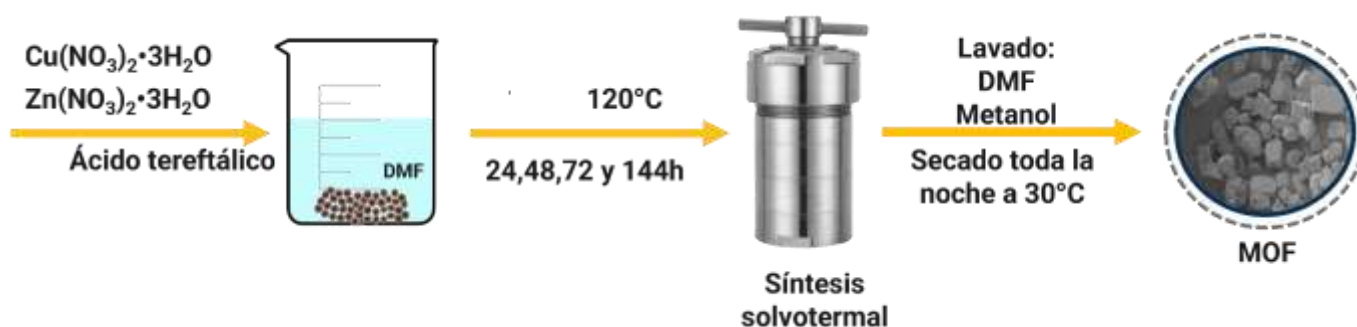


Ilustración 22. Metodología del MOF Zn/Cu. [Elaboración propia]

SÍNTESIS DEL MOF-5 CON EL METAL: Co

La síntesis del MOF bimetálico ha sido llevada a cabo disolviendo nitrato de zinc hexahidratado (6.1mmol) como fuente de metal principal. El segundo metal nitrato de cobalto hexahidratado (6.1mmol) y ácido 1,4-bencenodicarboxílico (2.0mmol) en 180mL de DMF, luego se mantuvo en agitación durante 30 min. La mezcla se colocó en una estufa a 120°C. Cada mezcla de reacción se sacó de la estufa a intervalos 24, 48, 72 y 144h, se deja enfriar a temperatura ambiente.

El sólido se lavó añadiendo 30mL de DMF y se dejó reposar 24h, después de ese tiempo el sólido obtenido luego se secó a 30°C.

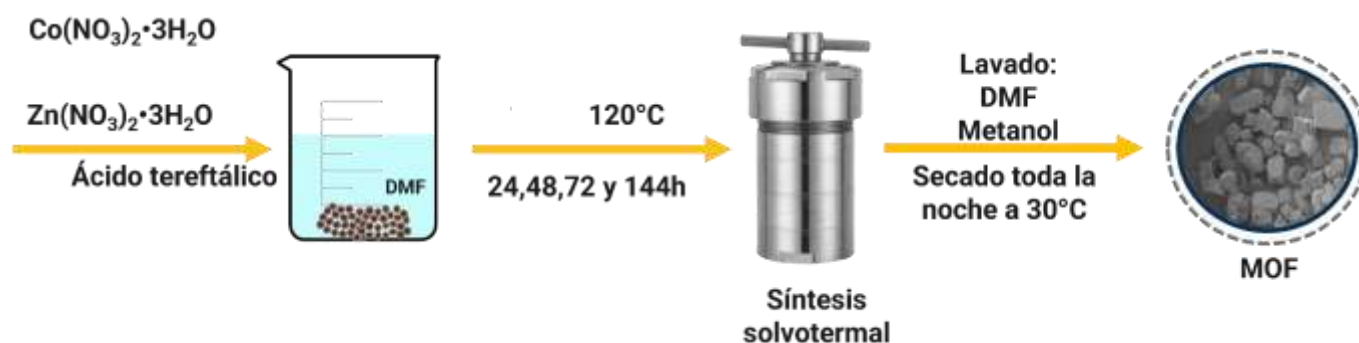


Ilustración 23. Metodología del MOF Zn/Co. [Elaboración propia]

METODOLOGÍA PARA LA SÍNTESIS DEL SOPORTE COMPUESTO PS/MOF

La síntesis de la película híbrida se realizó a través de un proceso secuencial de dos fases: la activación química superficial del sustrato de poliestireno y el crecimiento solvotermal.

FUNCIONALIZACIÓN SUPERFICIAL DEL SOPORTE DE POLIESTIRENO

El soporte inerte de poliestireno fue sometido a una oxidación química controlada con el objetivo de anclar grupos funcionales que sirvieran como sitios de nucleación para el crecimiento del MOF. Inicialmente, el soporte se sumergió en una solución diluida de ácido nítrico durante 10 mins a 50°C. Esta oxidación introdujo grupos carboxilo e hidroxilo en la superficie. Tras el tratamiento ácido, el

soporte funcionalizado fue lavado con agua desionizada hasta alcanzar un pH neutro y se secaron al vacío.

CRECIMIENTO SOLVOTERMAL ASISTIDO POR SUPERFICIE

El soporte funcionalizado se utilizó como precursor heterogéneo para la cristalización del MOF. La síntesis siguiendo el procedimiento de la síntesis descrito anteriormente del MOF.

PROCESO DE DESULFURACIÓN

En un matraz de bola se colocaron 150 mL de combustible y se adicionó el material MOF bimetálico Zn/Cu. La mezcla se calentó a 100 °C durante una hora bajo agitación constante, con el propósito de favorecer la interacción entre el adsorbente y los compuestos azufrados presentes en el combustible. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, el sistema se dejó enfriar a temperatura ambiente y posteriormente se realizó una filtración al vacío para separar el material sólido del líquido tratado. Este proceso se repitió para el MOF Zn/Co, para ambos MOF soportados.

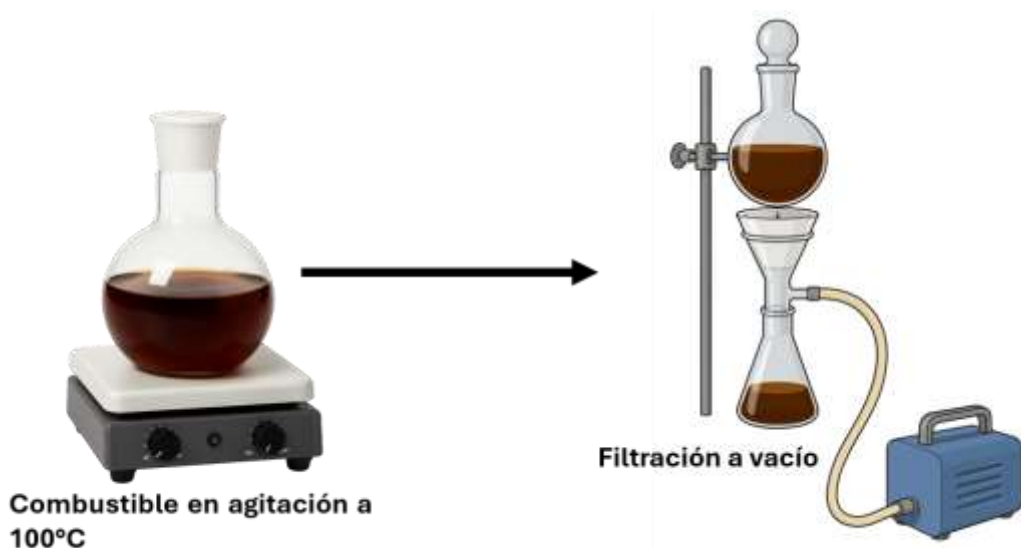


Ilustración 24. Proceso de desulfuración

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

RESULTADOS

El espectro infrarrojo de la muestra presenta las señales características del poliestireno. En la región de la huella dactilar se observan las bandas más representativas, que confirman la presencia del anillo bencénico. La señal en 719 cm^{-1} se asocia al modo de balanceo del enlace C-H propio de los anillos de benceno monosustituidos, como en el estireno. Asimismo, se identifica una banda en 1463 cm^{-1} correspondiente al estiramiento de los enlaces C=C del anillo aromático. En la región por debajo de 3000 cm^{-1} se aprecian las bandas atribuibles al estiramiento de los enlaces C-H alifáticos de la cadena principal del polímero ($-\text{CH}_2-\text{CH}-$), lo que indica que la estructura es saturada.

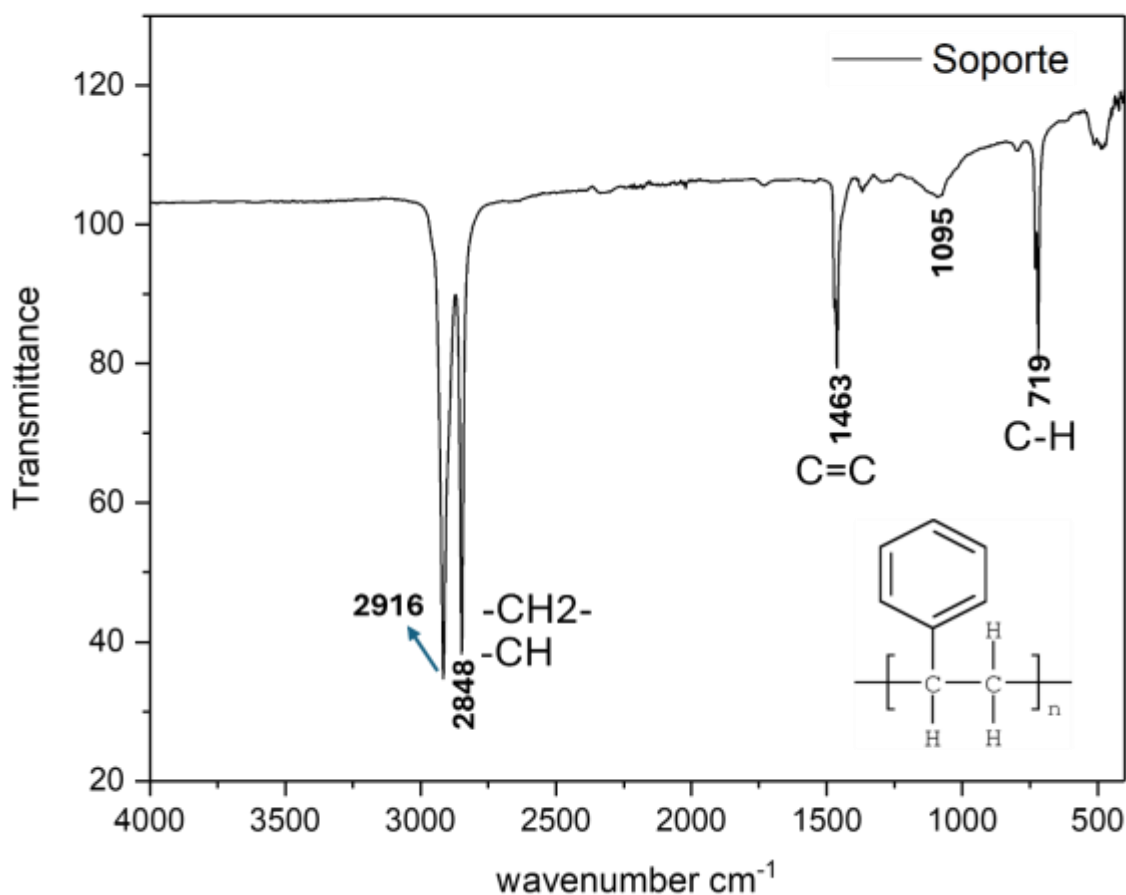


Ilustración 25. Espectro FTIR del soporte de poliestireno

Otra de las caracterizaciones que se realizó es la difracción de rayos X para polvos, en donde, aunque es un polímero y no presenta cristalinidad nos permite identificar el tipo de polímeros.

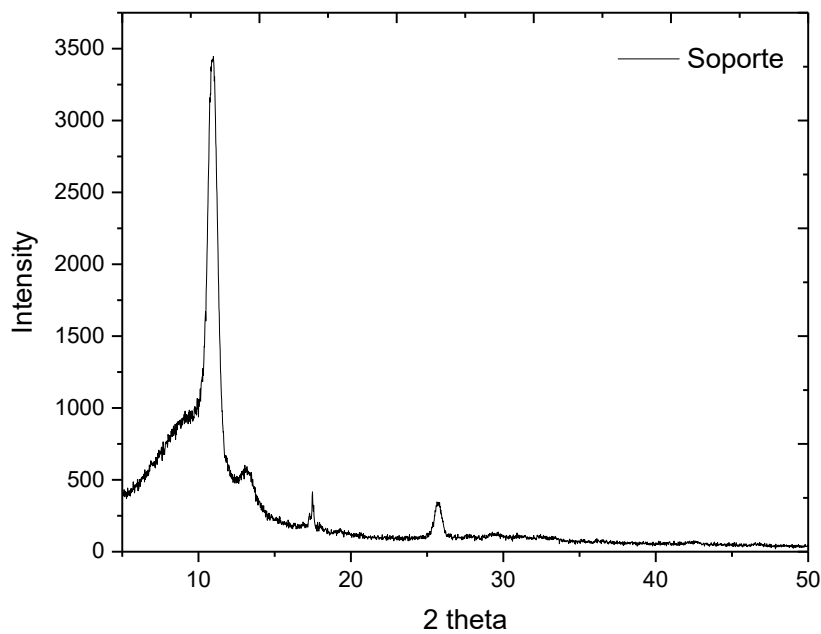


Ilustración 26. Patrón de difracción de rayos X en polvo del soporte de poliestireno

El difractograma de rayos X muestra el patrón característico del poliestireno amorfo. Se observan amplios halos de difracción en lugar de picos definidos, lo que evidencia la ausencia de orden cristalino. El halo ubicado alrededor de 10–12° se asocia con distancias interatómicas mayores, relacionadas con la separación entre cadenas poliméricas en regiones menos compactas. Por otro lado, las señales entre 18° y 26° corresponden al empaquetamiento promedio de las cadenas de poliestireno, donde las unidades aromáticas del anillo bencénico contribuyen al esparcimiento electrónico. Estos halos anchos constituyen la firma típica de un material amorfo, característica del poliestireno, en el que las cadenas se encuentran dispuestas de manera desordenada y sin repetición estructural tridimensional.

La estructura del IRMOF-1 se compone de nodos metálicos de Zn_4O y ácido tereftálico como ligante orgánico. Tiene una topología pcu y se calcula que su área superficial rodea los m^2 (área superficial BET) con un tamaño de poro de $1.22\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Las figuras 30, 31 y 32 muestran corresponden a la estructura del IRMOF-1. Esta red cristalina se encuentra compuesta por nodos metálicos consistentes en clústeres octaédricos Zn_4O (figura 30), en los cuales cuatro átomos de zinc (Zn^{2+}) están coordinados a un átomo central de oxígeno. De esta manera, los nodos inorgánicos están enlazados mediante ligantes orgánicos lineales del tipo ácido 1,4-bencenodicarboxílico (H_2BDC), logrando una estructura tridimensional completamente ordenada y una simetría cúbica. En la figura Y se observa la repetición periódica de estas unidades estructurales, destacando la interacción coordinada entre los grupos carboxilato ($-COO^-$) del ligante y los centros metálicos. La figura 32 nos muestra lo mismo, pero resaltando la presencia de cavidades internas al representar moléculas huésped (esfera amarilla y naranja) dentro de los poros del material, ilustrando así la notable porosidad y el potencial de adsorción del IRMOF-1. Esta estructura presenta áreas superficiales superiores a $3000\text{ m}^2/\text{g}$ y un tamaño de poro aproximado de $11-12\text{ \AA}$, lo que le confiere una capacidad significativa para el almacenamiento y la separación de moléculas. En particular, la síntesis de este MOF permite que pueda ser utilizado para la adsorción de compuestos orgánicos azufrados como el dibenzotiofeno (DBT) debido a sus cavidades accesibles, su estructura rígida y la presencia de grupos funcionales aromáticos que favorecen interacciones tipo $\pi-\pi$ con el anillo bencénico del DBT.

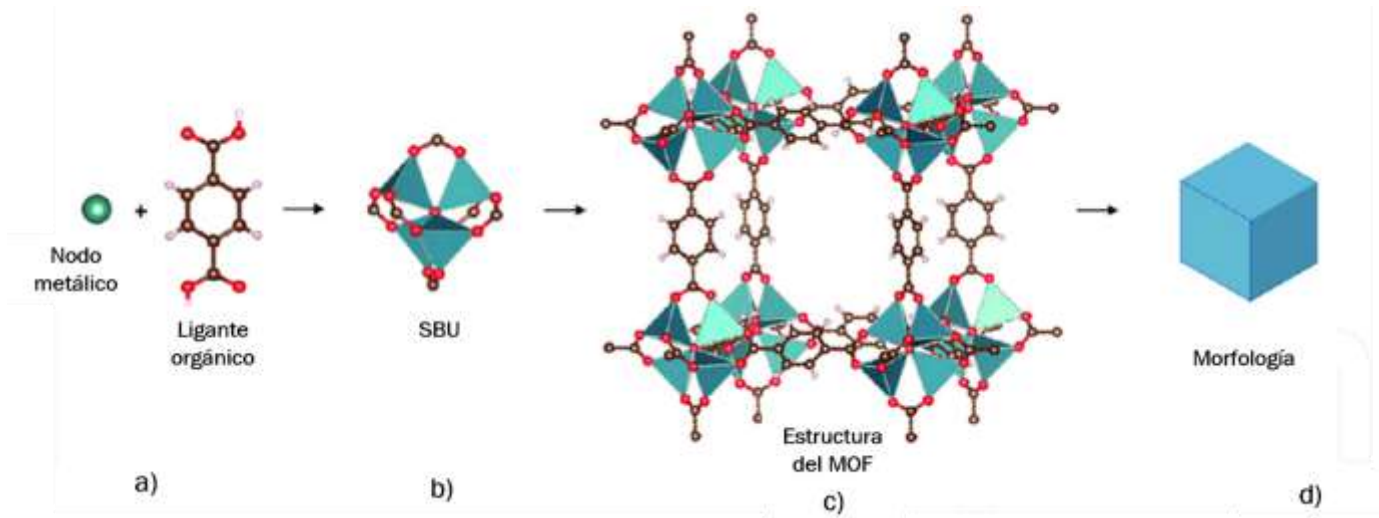


Ilustración 27. Representación de la estructura del IRMOF-1

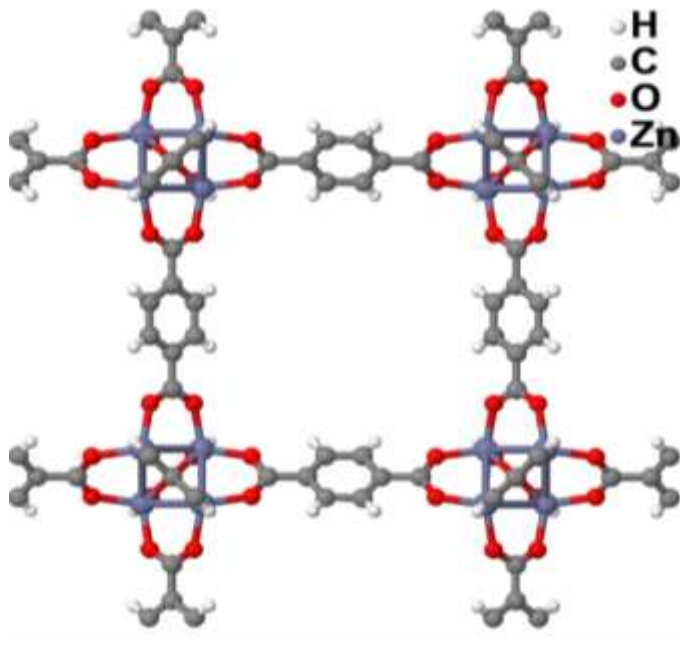


Ilustración 28. Celda unidad del IRMOF-1

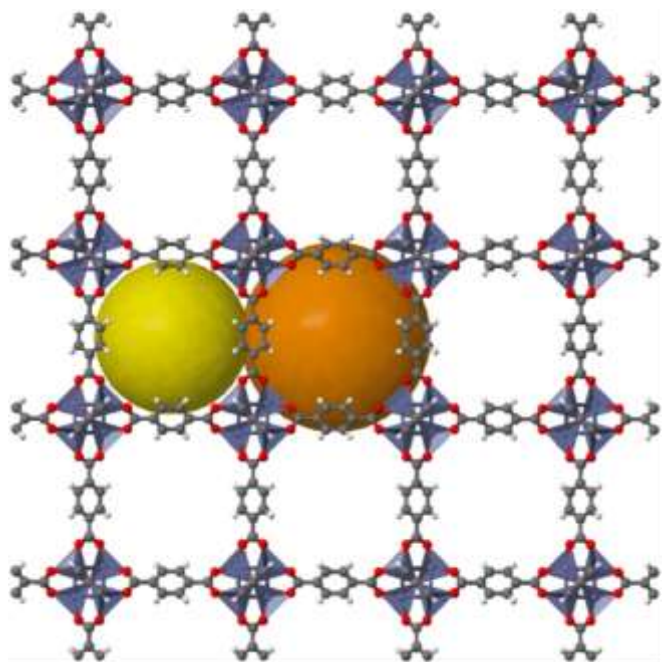
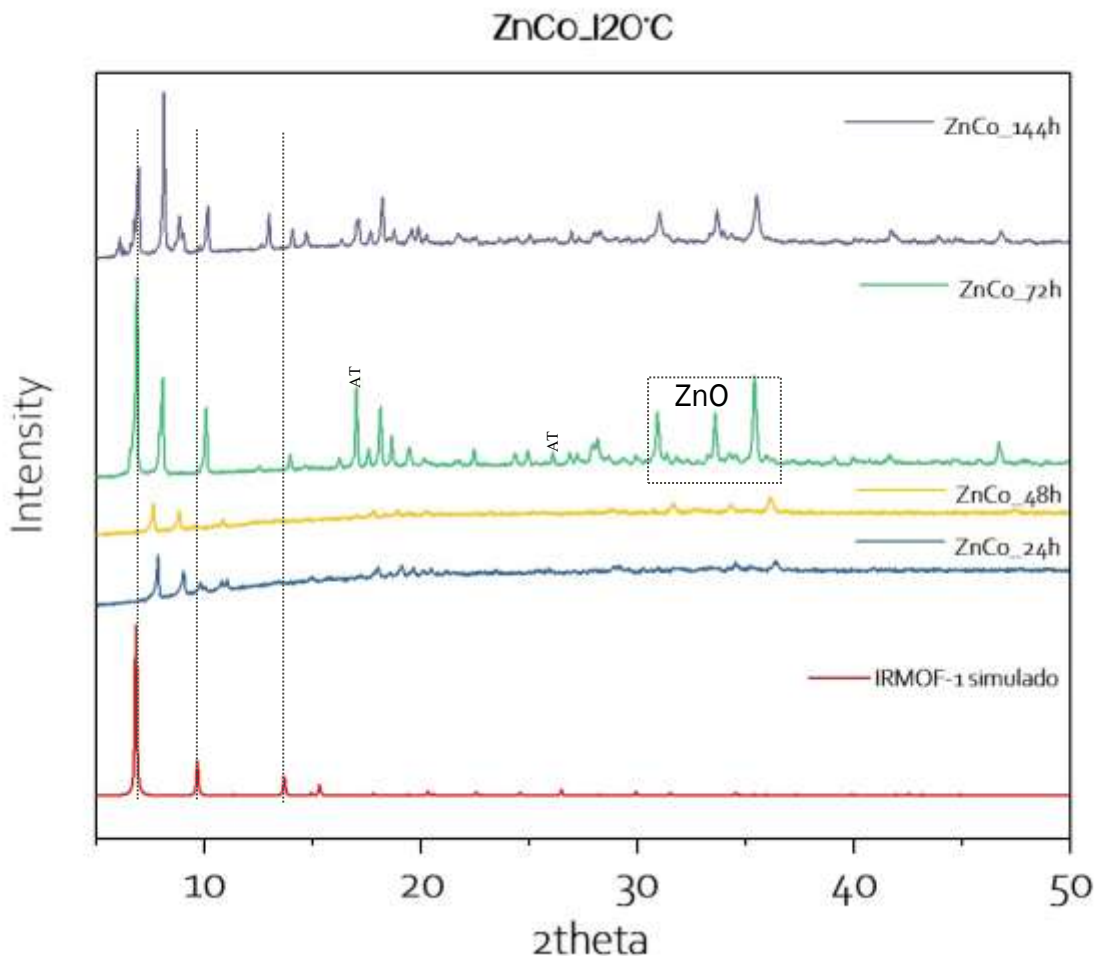


Ilustración 29. Estructura del IRMOF-1, las esferas de color amarillo y naranja representan el espacio vacío de la estructura

La síntesis de los diferentes MOF dieron como resultado un polvo de color entre azul y ligeramente un azul más oscuro. Este cristal se caracterizó por difracción de rayos X porque en este proyecto el objetivo era sintetizar un MOF con la incorporación de un segundo metal. En este caso, el MOF principal era el conocido MOF-5 o bien el IRMOF-1 del cual ya se mencionaron sus características.

La síntesis de la estructura del MOF-5 bimetalico se dividió en dos partes, la primera parte fue utilizando como segundos nodos metálico al Cu^{2+} y al Co^{2+} a temperaturas de 24,48,72 y 144h, esto con el objetivo de observar si con el tiempo se presentaba una mejor nucleación en la síntesis. en la caracterización por difracción de rayos X para polvos se muestra en la figura 33 del MOF-5 con Co^{2+} .



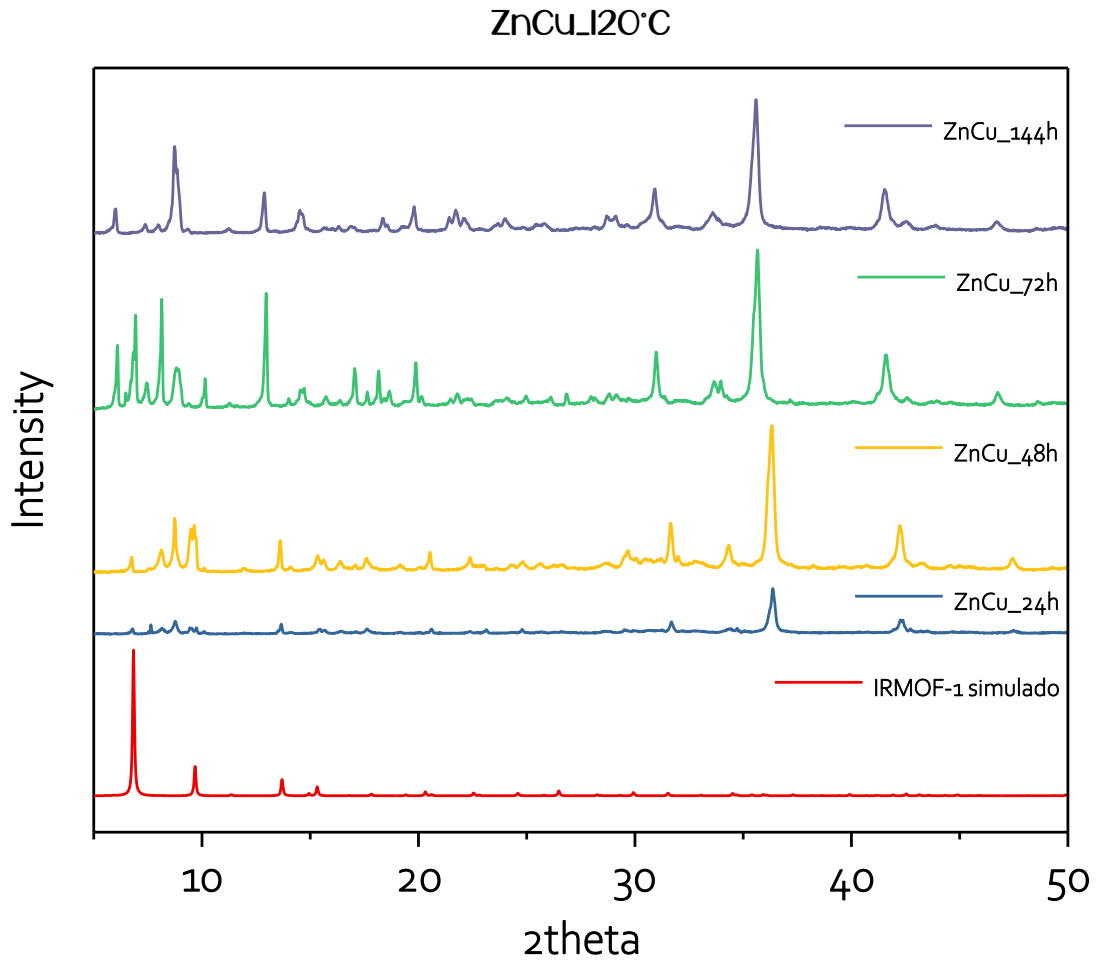
•Ilustración 30. Difractograma del MOF ZnCo a 120°C

El análisis de la figura 28 muestra el difractograma de estructura tipo MOF-5 bimetalica mediante la incorporación controlada de cobalto en los nodos metálicos. El patrón de difracción del IRMOF-1 simulado (línea roja) revela la presencia de picos intensos y definidos entre un rango de 6–20°, estos picos son característicos de la red cristalina cúbica ordenada. Los MOF que fueron sintetizados en este proyecto con el segundo metal Co^{2+} a diferentes temperaturas y que se encuentran representados en líneas de color azul, amarillo, verde y morado conservan estas señales mencionadas, lo que indica que la estructura se puede conservar estable a pesar de la adición del segundo metal a la estructura con Zn^{2+} . Sin embargo, también es importante mencionar que la presencia algunas variaciones en la intensidad y el desplazamiento de algunos picos se pueden atribuir a una ligera deformación

provocada por las diferencias en el radio iónico y la energía de coordinación del Co^{2+} en comparación con Zn^{2+} . Finalmente, también es necesario mencionar que la ausencia de picos correspondientes a óxidos o sales de cobalto sugiere que el segundo metal se incorpora de manera efectiva a la red sin generar fases secundarias. Sin embargo, en el difractograma de ZnCo sintetizado a las 72h muestra algunos picos en el rango de 30 a 36° que muy probablemente se pueda asociar a pequeños restos de Co_3O_4 ya que este compuesto muestra dos picos característicos en 31.3° y 36.8° , sin embargo, su pico más predominante se conserva muy similar al IRMOF-1 simulado lo que se puede concluir que su crecimiento sigue la misma dirección respecto a este. Estos resultados confirman que el material sintetizado es un MOF-5 bimetálico (Zn/Co) estructuralmente estable, aunque el que mejor tiene un comportamiento es el sintetizado a los 72h.

Por el otro lado, también se realizó una síntesis de MOF a 120°C (figura 29) pero en esta ocasión el segundo metal Cu^{2+} . Parte de los objetivos era observar con cuál de los dos nodos metálicos se mostraba una mejor estructura y que tuviera las mismas similitudes respecto al IRMOF-1. En la figura 34 se muestra el difractograma respecto al MOF ZnCu. En la parte de abajo del difractograma el IRMOF-1 simulado se observa en color rojo, este siguió sirviendo de referencia para comprobar con el sintetizado, se puede observar que a diferencia del anterior con Co^{2+} , aquí hay presencia de desplazamientos y variaciones en la intensidad de algunos picos, lo que puede atribuirse a distorsiones de la estructura por la presencia del Cu^{2+} , además que el pico principal y más intenso del IRMOF-1 en 6.8° no concuerda con los sintetizados lo que nos indica que el crecimiento no va en la misma dirección al simulado. El difractograma de esta síntesis si bien nos puede indicar la presencia de residuos de óxidos de cobre esta síntesis es descartada por no conseguir las características al IRMOF-1. Sin embargo, podemos concluir que existe una oportunidad de hacer un segundo crecimiento a través de otra metodología de síntesis diferente a la aquí reportada que fue solvotermal.

Ilustración 31. Difractograma del MOF ZnCu a 120°C



La caracterización por difracción de rayos x permitió conocer las estructuras de los MOF sintetizados, esto dio pauta a descartar algunos materiales y quedarnos con aquellos de interés en los cuales había más probabilidad de encontrar resultados que puedan ser favorables para la desulfuración de compuestos azufrados. A partir de aquí, únicamente se trabajarán con el MOF ZnCo sintetizados a 120°C.

Una segunda caracterización fue la microscopia electrónica de barrido (SEM) para ver la morfología y homogeneidad del MOF sintetizado y ver si la incorporación del segundo metal puede afectar la distribución de los cristales. De esta manera la caracterización se hizo el análisis a una magnificación de x1100 y a 15kV

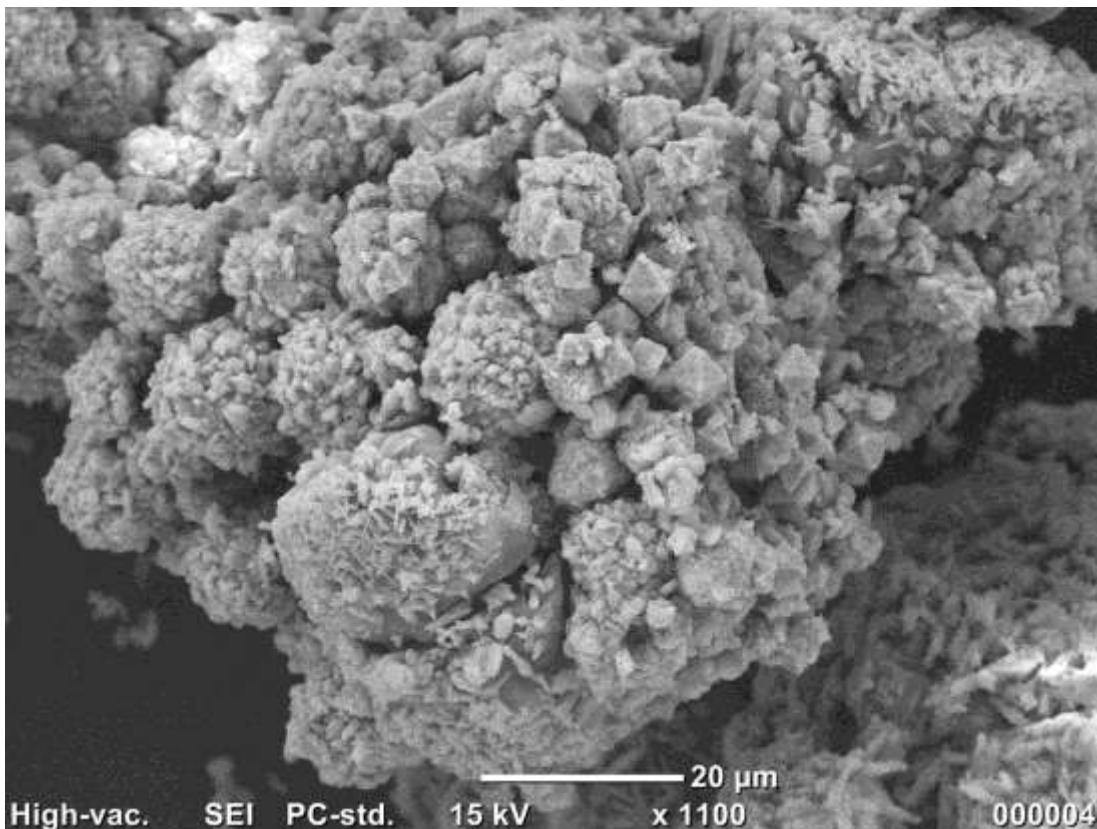
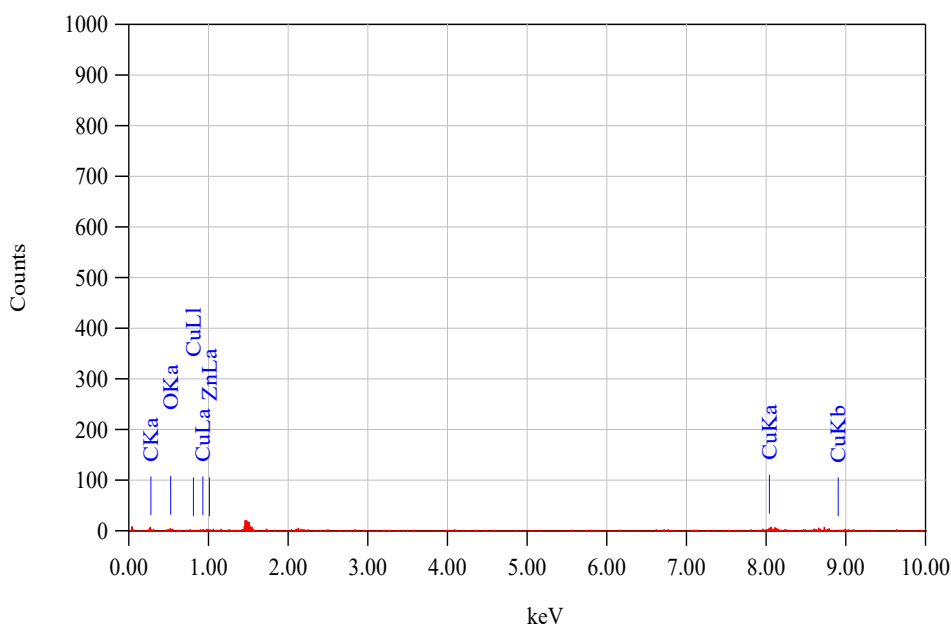


Ilustración 32. Micrografía del MOF ZnCo sintetizado a las 24h a 120°C

La figura 36 muestra la micrografía y se puede observar que el material muestra aglomerados principalmente esféricos, sin embargo, en algunas zonas se observan microcristales bien definidos con una forma octaedro, las cuales se unen dando lugar como un cristal más grande. Esta forma nos permite identificar al material que probablemente el proceso de nucleación fue rápido y que entonces no le permitió realizar un proceso de crecimiento más lento y organizado. Otro punto importante es la presencia de la rugosidad lo que se puede reflejar como un punto a favor porque puede presentar buena adsorción. Se puede concluir que si bien, no es homogénea el MOF bimetálico puede estar presente, aunque puede haber todavía presencia de residuos de material que no reacciona y no se formó el cristal.



Elemento	Masa%
C	48.69
O	31.28
Co	18.84
Zn	1.18

Ilustración 33. Análisis EDS ZnCo sintetizado a las 24h a 120°C

En el análisis de EDS (figura 31) se muestran los elementos presentes en el material. La presencia del carbono (48.69%) y oxígeno (31.28%) son coherentes ya que pertenecen al ligante orgánico con los grupos carboxilatos y los grupos del nodo metálico. El metal Co^{2+} está más presente (18.84%) mientras

que el Zn^{2+} se encuentra en una cantidad menor (1.18%), lo que puede resultar en un-MOF con una concentración mayoritaria de Co^{2+} .

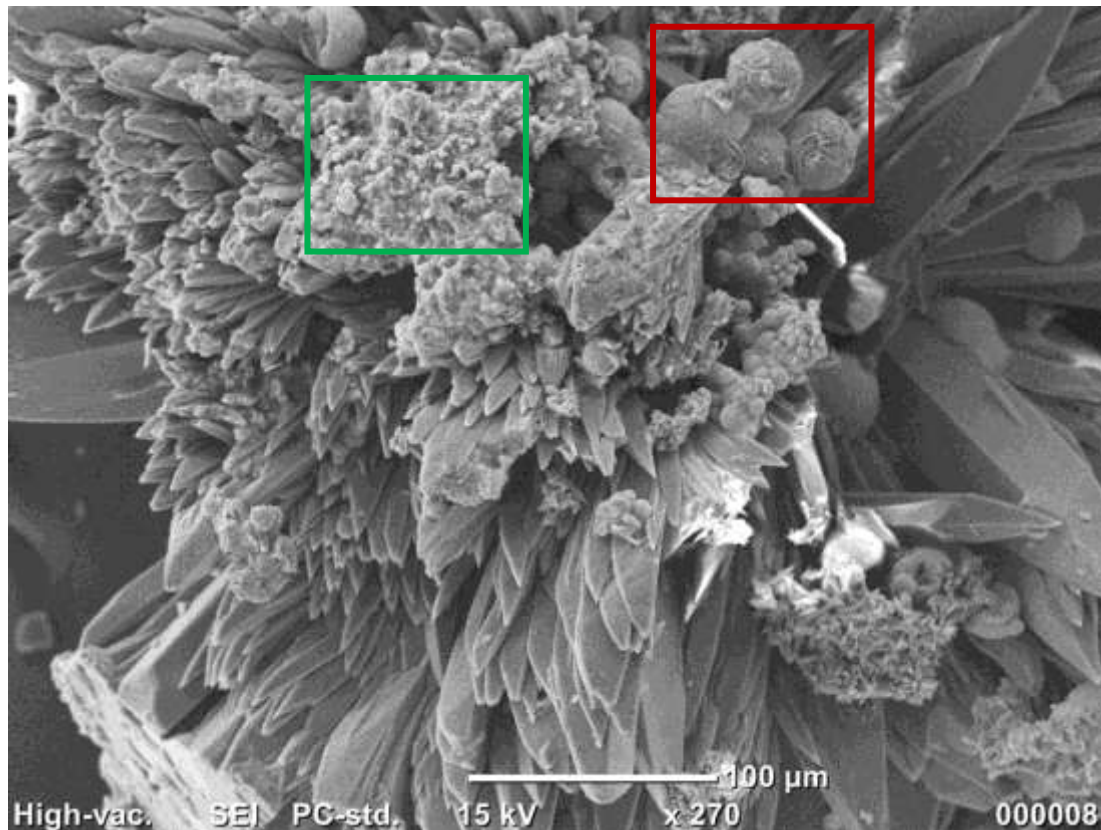
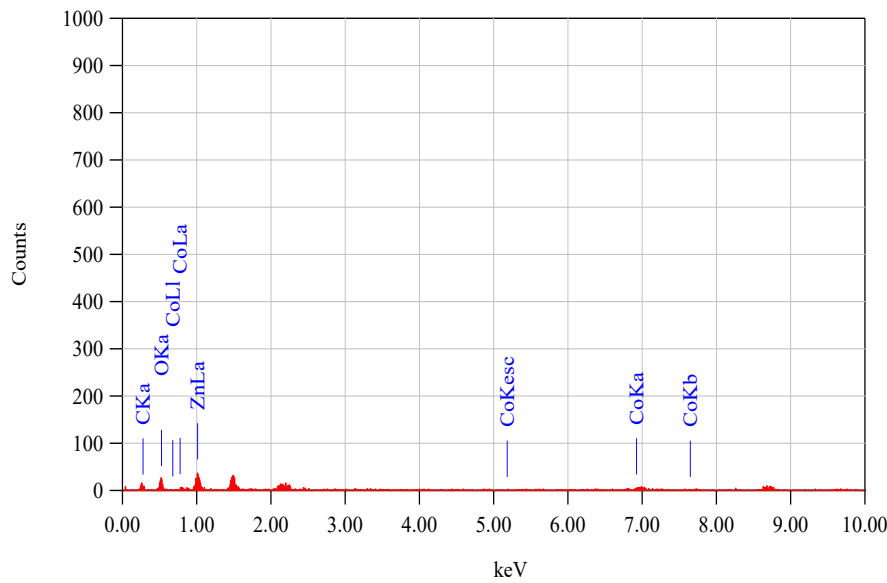


Ilustración 34. Micrografía del MOF ZnCo sintetizado a las 48h a 120°C

Los cristales que se presentan en la micrografía (figura 32) muestran una morfología homogénea, con cristales de gran tamaño ya que la micrografía se analizó en x270. Los cristales muestran geometría laminar con terminaciones afiladas. También se observa en la parte superior (recuadro verde) lo que pudiera ser fases amorfas o residuos de material que no reaccionó y finalmente en el recuadro color rojo se observan cristales esféricos. Esta estructura, en forma de racimos cristalinos se pueden relacionar a la influencia del ion Co^{2+} en la dirección preferencial del crecimiento cristalino dentro del MOF.



Elemento	Masa%
C	39.49
O	55.49
Co	1.92
Zn	3.10

Ilustración 35. Análisis EDS ZnCo sintetizado a las 48h a 120°C

A diferencia del ZnCo de 24h en el análisis de EDS este MOF presenta más la presencia de Zn lo que se confirma que el segundo metal desplazó ligeramente al Co^{2+} .

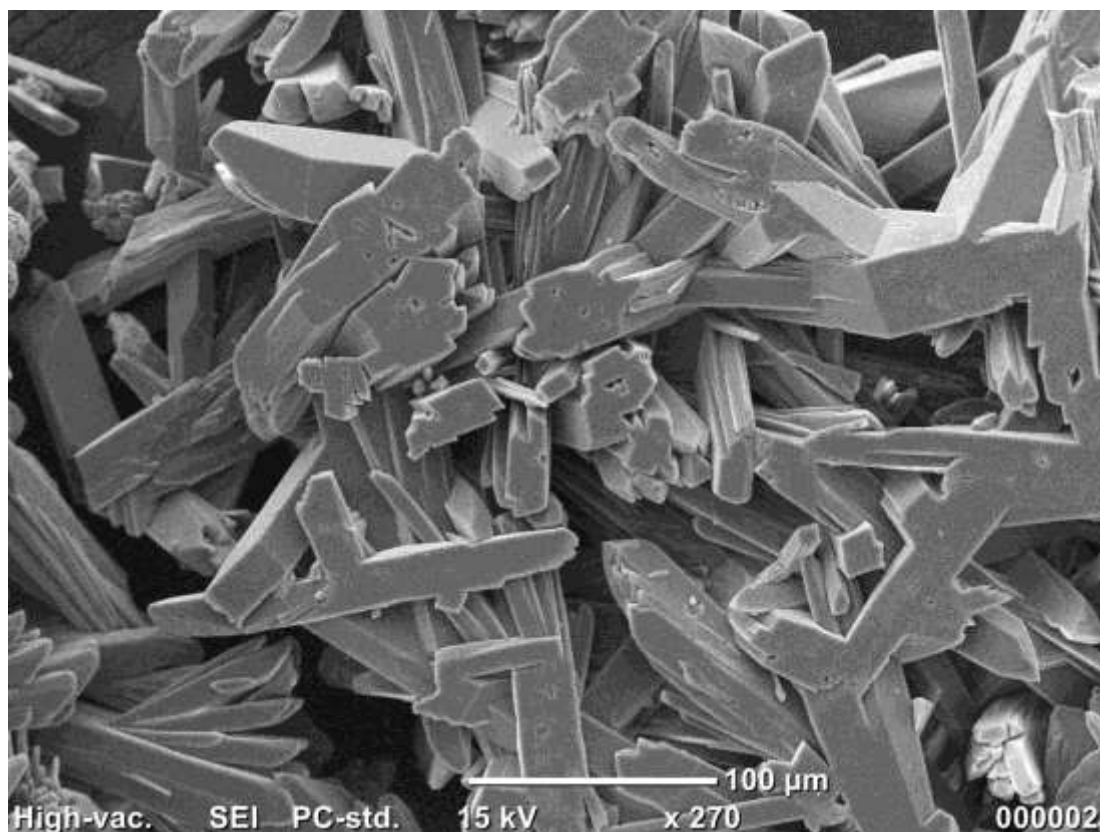
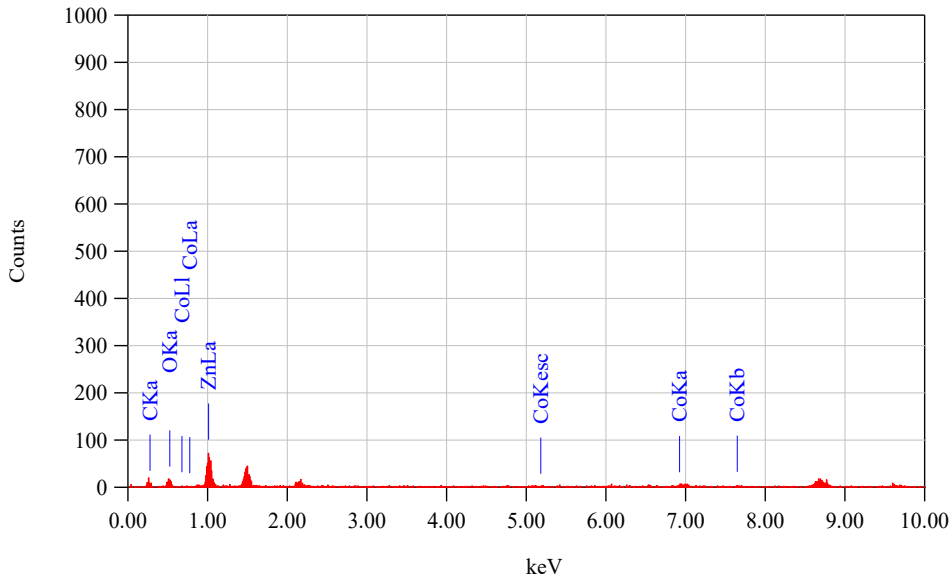


Ilustración 36. Micrografía del MOF ZnCo sintetizado a las 72h a 120°C

A la caracterización del MOF a las 72h revela una estructura bastante ordenada conformada por cristales con geometría prismática y bordes definidos. Este MOF muestra un crecimiento direccional, generando placas alargadas lo que se puede concluir que la nucleación se realizó de manera controlada. Esta morfología podría corresponder con el crecimiento del MOF-5, si bien se presenta en una estructura típica, el dopaje del Co^{2+} podría haber modificado la velocidad de nucleación y por ende el crecimiento lo que provoca que aparezcan cristales alargados. El análisis elemental reafirma la incorporación del Co^{2+} en la red con un 4.04% y 17.65% de Zinc para los nodos metálicos, confirmando que existe una sustitución parcial del Zn^{2+} por Co^{2+} . Además, también se muestra la presencia del carbono y el oxígeno que provienen del ligante orgánico



Elemento	Masa%
C	42.31
O	36.00
Co	4.04
Zn	17.65

Ilustración 37. Análisis EDS ZnCo sintetizado a las 72h a 120°C

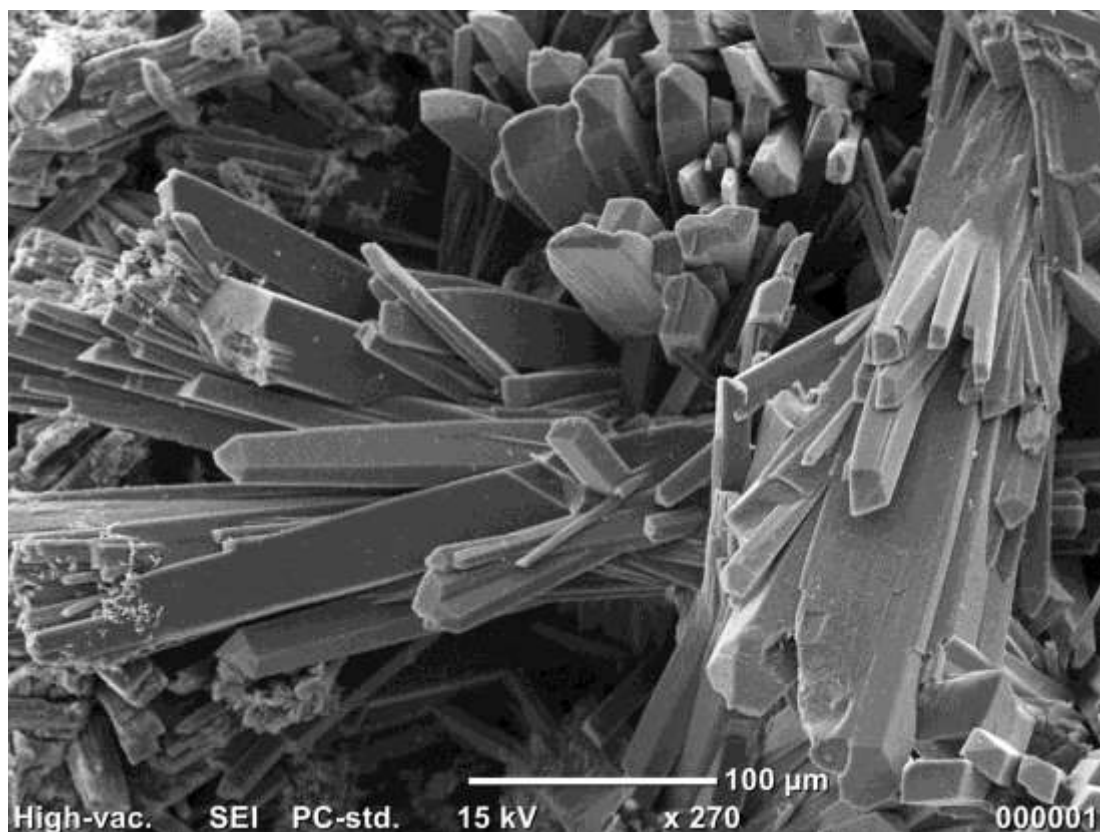


Ilustración 38. Micrografía del MOF ZnCo sintetizado a las 144h a 120°C

Esta micrografía presenta una morfología laminar muy similar a la anterior que fue sintetizada a las 72h aquí se muestran cristales alargados que se conforman en grupos lo que nos indicia que existe un crecimiento alargado uniforme. El tiempo de reacción de este MOF sugiere que entre más tiempo prologado la síntesis resulta en cristales de mayor tamaño y uniformidad. La presencia de 4.57% de Zn^{2+} y 2.64% de Co^{2+} en proporciones moderadas junto con las señales de carbono y oxígeno (48.44% y 44.36% respectivamente) que son propios de la red metal-orgánica.

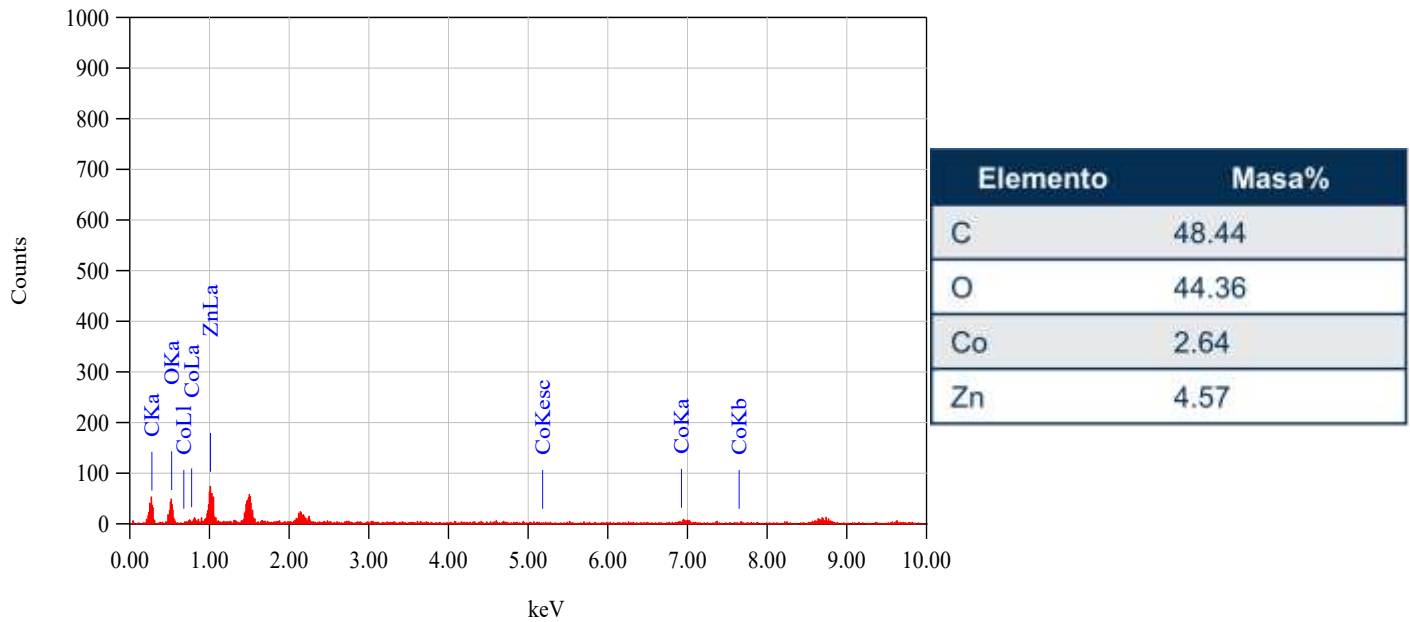


Ilustración 39. Análisis EDS ZnCo sintetizado a las 144h a 120°C

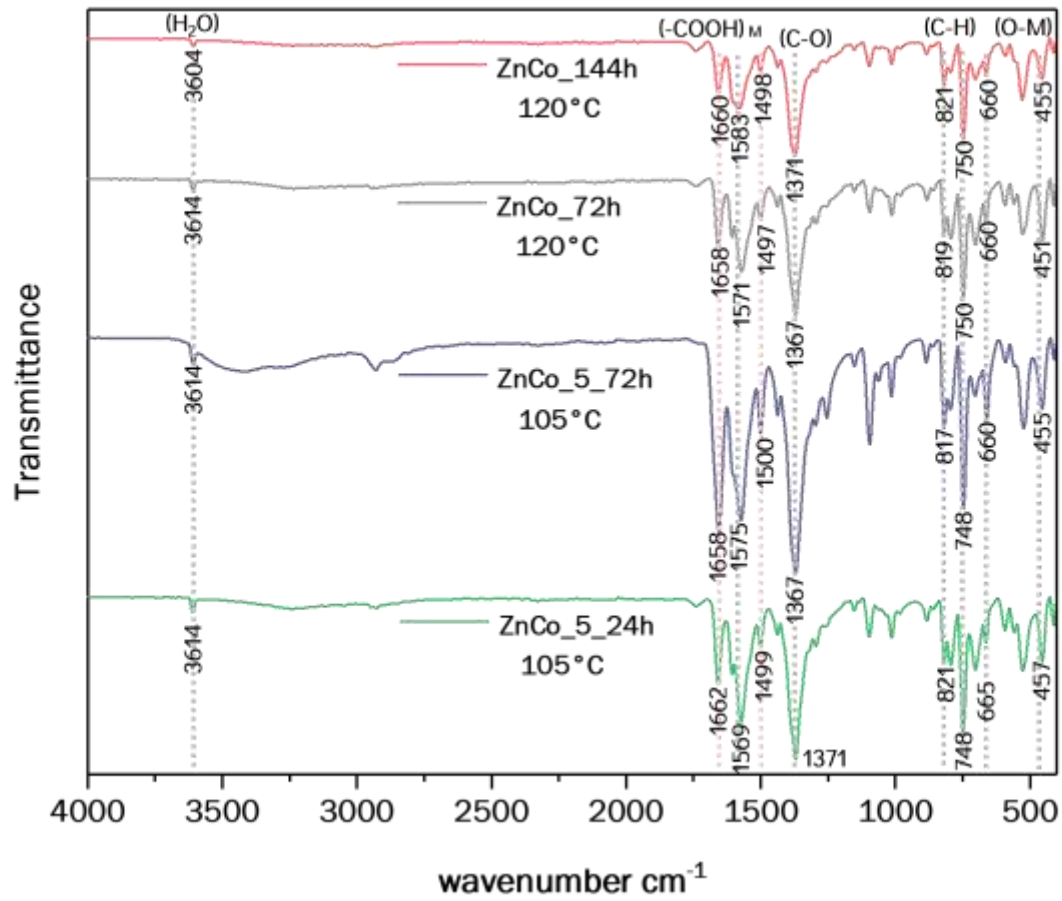


Ilustración 40. Espectro infrarrojo del MOF ZnCo a 120°C

La siguiente caracterización corresponde al análisis de Infrarrojo, esta técnica nos permite identificar los grupos funcionales del MOF. Si bien, el análisis se realizó en el Infrarrojo medio, en esta región solo se observan los grupos funcionales del ligante orgánico, pero en la región de 400cm^{-1} podemos notar la presencia del metal unido al átomo de oxígeno del ligante carboxílico. En la figura 44 se muestran los MOF sintetizados a los diferentes tiempos y se puede confirmar la formación de la red, dando más énfasis a las caracterizaciones anteriores ya mencionadas. En los espectros primero se observa que en la región de 3500 a 3000cm^{-1} se muestra una banda ancha pronunciada en los primeros dos espectros que corresponden a las 24 y 48h, esta banda corresponde al estiramiento O-H y que conforme la síntesis tiene más tiempo de proceso, esta banda desaparece lo que indica una menor retención de agua en la estructura o de la humedad absorbida del ambiente. Varias bandas encontradas entre los números de onda de 600 y 1200cm^{-1} generalmente se atribuyen a la región de huellas dactilares del ligante del teraftalato, las tres bandas más cortas de 660 , 750 y 817cm^{-1} y los tres más intensas a 1011 , 1098 y 1145cm^{-1} corresponden a los modos de vibración de flexión fuera del plano y en el plano del enlace C-H, respectivamente, que está presente en el anillo de benceno (C_6H_6) del ligante.

El conjunto de bandas más fuertes y casi idénticas del espectro en ~ 1371 y $\sim 1571\text{cm}^{-1}$ representan las vibraciones de estiramiento simétricas y asimétricas del C-O. Otras bandas que surgen en la región del número de onda de 1400 y 1700cm^{-1} suelen estar relacionadas con el enlace C-O de los grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$) coordinados con el metal

Finalmente, en la región de 1100 - 500cm^{-1} hay vibraciones que se asignan a los enlaces del metal-oxígeno (Zn-O y Co-O) y que conforme transcurre el tiempo de síntesis se vuelven más definidas lo que se puede atribuir y confirma que la síntesis de 72h y 144h siguen siendo las más favorables.

Combustible

El combustible inicial fue caracterizado mediante Fluorescencia de Rayos X (XRF) para determinar la composición elemental de sus compuestos. El análisis cuantitativo por XRF arrojó los siguientes porcentajes en peso de elementos detectados, destacando la alta concentración de azufre:

Elemento % masa

Azufre 36.256

Calcio 35.716

Fósforo 12.257

Zinc 8.547

Hierro 3.231

Bromo 2.822

Después de realizar el proceso de adsorción y estar en contacto el MOF con el combustible, se intentó recuperar el sólido mediante decantación; sin embargo, los resultados mostraron que el MOF se degradaba al entrar en contacto con el combustible. Esta observación es relacionada con lo reportado en la literatura, donde se señala que el MOF-5 puede descomponerse en presencia de medios orgánicos y moléculas reactivas incluso a temperaturas relativamente bajas (80–120 °C). Esta inestabilidad se debe a que los enlaces coordinados entre los iones metálicos (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+}) y los ligantes orgánicos, como en este el ácido tereftálico, son susceptibles de romperse bajo dichas condiciones [71]. Además, los compuestos azufrados, como el benzotiofeno (BT) y el 4,6-dimetilbenzotiofeno (4,6-DMDBT), presentan alta afinidad por los centros metálicos, lo que puede formar dos rutas: romper los enlaces metal–oxígeno de la estructura del MOF o favorecer la formación de complejos solubles Cu–S o Zn–S, conduciendo a la pérdida de la estructura cristalina.

Asimismo, la presencia simultánea de Cu^{2+} y Zn^{2+} , aunque buscada para mejorar las propiedades, puede generar inestabilidad adicional: el Zn^{2+} tiende a formar estructuras más frágiles frente a solventes polares o moléculas aromáticas, mientras que el Cu^{2+} es más susceptible a procesos redox y a la complejación con compuestos de azufre. En conjunto, estos factores explican la degradación del material observada durante el proceso experimental.

Por este motivo, se buscó establecer el MOF en un soporte, considerando la necesidad de desarrollar materiales más sostenibles que puedan contribuir a disminuir el impacto de la contaminación. Se propuso el uso de poliestireno proveniente de empaques flexibles multicapa, dado el alto consumo y el gran volumen de desechos que generan en la actualidad. De esta manera, el segundo paso en la evaluación de la adsorción de compuestos azufrados consistió en repetir la metodología bajo las mismas condiciones, pero soportando el MOF sobre el soporte de poliestireno.

Durante las pruebas realizadas, se observó que el MOF volvió a degradarse, mientras que el poliestireno no presentó cambios estructurales significativos al estar en contacto con el combustible azufrado a 100 °C. Además, el combustible se volvió a caracterizar con el objetivo de determinar posibles cambios en la composición elemental y confirmar la presencia de los centros metálicos después del proceso de degradación en contacto con los compuestos azufrados. Los resultados mostraron que el contenido de azufre disminuyó ligeramente, alcanzando un valor de 34.463%. En contraste, el zinc, que inicialmente presentaba una concentración de 8.547%, aumentó a 9.783%, lo cual se asocia con la liberación del metal proveniente del MOF. Asimismo, se detectó la presencia de cobalto y cobre en concentraciones de 1.635% y 1.413%, respectivamente.



Ilustración 41. A la izquierda, empaque flexible multicapa de poliestireno después de su exposición al combustible con compuestos azufrados, mostrando cambios en su superficie. A la derecha, matraz de reacción posterior al proceso de adsorción

Esta diferencia se explica por la estabilidad del poliestireno, basada en enlaces covalentes C-C y C-H, en contraste con la fragilidad de la estructura cristalina de los MOF bimetálicos de Cu y Zn, sustentada en enlaces coordinados metal-ligante, los cuales son mucho más susceptibles a romperse en presencia de solventes orgánicos y moléculas reactivas como se mencionó anteriormente. En este sentido, mientras que el poliestireno se mantiene estructuralmente estable, los MOF ofrecen un mayor potencial de interacción, pero requieren optimizaciones en su estabilidad química para ser aplicados de manera efectiva en procesos de desulfuración de combustibles.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en esta investigación evidencian que, aunque las estructuras de las Redes Metal-Orgánicas bimetálicas (MOF) presentaron cierta pérdida de estabilidad y signos de degradación tras su exposición a combustibles con compuestos azufrados, la incorporación de dos metales dentro de la red representa una estrategia prometedora para mejorar la afinidad hacia dichos compuestos. La presencia combinada de Zn^{2+} con Co^{2+} o Cu^{2+} generó un efecto sinérgico en los sitios activos, favoreciendo la interacción con moléculas sulfuradas y abriendo la posibilidad de optimizar la capacidad adsorbente mediante ajustes en la síntesis o en la proporción metálica.

Por otro lado, el MOF soportado en poliestireno mostró un comportamiento estructural más estable y una mayor afinidad por los compuestos de azufre, evidenciando el potencial del uso de soportes poliméricos como matrices funcionales. La combinación de estos materiales híbridos plantea una ruta viable para el desarrollo de sistemas adsorbentes más robustos y selectivos.

En conjunto, los hallazgos de este trabajo demuestran que la integración de materiales bimetálicos y soportes poliméricos puede contribuir significativamente al diseño de tecnologías más limpias y eficientes para la desulfuración de combustibles, mejorando su calidad y reduciendo su impacto ambiental.

REFERENCIAS

1. Jiao, L., et al., *Metal-organic frameworks: Structures and functional applications*. Materials Today, 2019. **27**: p. 43-68.
2. Yusuf, V.F., N.I. Malek, and S.K. Kailasa, *Review on Metal-Organic Framework Classification, Synthetic Approaches, and Influencing Factors: Applications in Energy, Drug Delivery, and Wastewater Treatment*. ACS Omega, 2022. **7**(49): p. 44507-44531.
3. Safaei, M., et al., *A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2019. **118**: p. 401-425.
4. Zhao, X., et al., *The application of MOFs-based materials for antibacterials adsorption*. Coordination Chemistry Reviews, 2021. **440**: p. 213970.
5. He, S., et al., *Metal-organic frameworks for advanced drug delivery*. Acta Pharmaceutica Sinica B, 2021. **11**(8): p. 2362-2395.
6. Bhattacharjee, S., et al., *Zeolitic Imidazolate Frameworks: Synthesis, Functionalization, and Catalytic/Adsorption Applications*. Catalysis Surveys from Asia, 2014. **18**(4): p. 101-127.
7. Park, K.S., et al., *Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks*. Proc Natl Acad Sci U S A, 2006. **103**(27): p. 10186-10191.
8. Phan, A., et al., *Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks*. Acc Chem Res, 2010. **43**(1): p. 58-67.
9. Lee, S., et al., *Unveiling Hidden Zeolitic Imidazolate Frameworks Guided by Intuition-Based Geometrical Factors*. Small, 2023. **19**(15): p. 2300036.
10. Mansour, E.A., et al., *A combined experimental and computational studies on thiophene adsorption from liquid fuels over ZIF-67@ZnFe LDH composites*. Materials Chemistry and Physics, 2025. **334**: p. 130499.

11. Wu, J., et al., *Extraction desulphurization of fuels using ZIF-8-based porous liquid*. Fuel, 2021. **300**: p. 121013.
12. Castillo-Blas, C., et al., *Encoding Metal–Cation Arrangements in Metal–Organic Frameworks for Programming the Composition of Electrocatalytically Active Multimetal Oxides*. Journal of the American Chemical Society, 2019. **141**(4): p. 1766-1774.
13. Rice, A.M., et al., *Heterometallic Metal–Organic Frameworks (MOFs): The Advent of Improving the Energy Landscape*. ACS Energy Letters, 2019. **4**(8): p. 1938-1946.
14. Castells-Gil, J., et al., *Chemical Engineering of Photoactivity in Heterometallic Titanium–Organic Frameworks by Metal Doping*. Angewandte Chemie International Edition, 2018. **57**(28): p. 8453-8457.
15. Kitagawa, S., R. Kitaura, and S.-i. Noro, *Functional Porous Coordination Polymers*. Angewandte Chemie International Edition, 2004. **43**(18): p. 2334-2375.
16. *Introduction to Metal–Organic Frameworks*. Chemical Reviews, 2012. **112**(2): p. 673-674.
17. Férey, G., *Hybrid porous solids: past, present, future*. Chemical Society Reviews, 2008. **37**(1): p. 191-214.
18. Sumida, K., et al., *Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks*. Chemical Reviews, 2012. **112**(2): p. 724-781.
19. Cavka, J.H., et al., *A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(42): p. 13850-13851.
20. Bldpharm.
21. Rajan, A., et al., *Leveraging the photocatalytic Cr (VI) reduction by an IRMOF-3@NH(2)-MIL-101 (Fe) heterostructure based on interfacial Lewis acid-base interaction*. Chemosphere, 2024. **352**: p. 141473.

22. Cai, H., Y.-L. Huang, and D. Li, *Biological metal–organic frameworks: Structures, host–guest chemistry and bio-applications*. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019. **378**: p. 207-221.
23. Chand, S., et al., *DNA-Mimicking Metal-Organic Frameworks with Accessible Adenine Faces for Complementary Base Pairing*. *JACS Au*, 2022. **2**(3): p. 623-630.
24. Okpara Sergeant Bull, I.B., Gloria Kelechi Amadi, Chikwem Obaalologhi Odu, Eyu Okpa, *A Review on Metal- Organic Frameworks (MOFS), Synthesis, Activation, Characterisation, and Application*. 2022.
25. Bedia, J., et al., *A Review on the Synthesis and Characterization of Metal Organic Frameworks for Photocatalytic Water Purification*. *Catalysts*, 2019. **9**(1): p. 52.
26. Zhang, S., et al., *Applications of water-stable metal-organic frameworks in the removal of water pollutants: A review*. *Environmental Pollution*, 2021. **291**: p. 118076.
27. Ansari, A., et al., *Metal-Organic-Frameworks (MOFs) for Industrial Wastewater Treatment*. 2019. p. 1-28.
28. Ameloot, R., et al., *Patterned growth of metal-organic framework coatings by electrochemical synthesis*. *Chemistry of Materials*, 2009. **21**(13): p. 2580-2582.
29. Martinez Joaristi, A., et al., *Electrochemical synthesis of some archetypical Zn²⁺, Cu²⁺, and Al³⁺ metal organic frameworks*. *Crystal Growth & Design*, 2012. **12**(7): p. 3489-3498.
30. Mueller, U., et al., *Metal–organic frameworks—prospective industrial applications*. *Journal of Materials Chemistry*, 2006. **16**(7): p. 626-636.
31. Al-Kutubi, H., et al., *Electrosynthesis of Metal–Organic Frameworks: Challenges and Opportunities*. *ChemElectroChem*, 2015. **2**(4): p. 462-474.
32. Vekilov, P.G., *Nucleation*. *Crystal growth & design*, 2010. **10**(12): p. 5007-5019.
33. Suslick, K.S., *Sonochemistry*. *Science*, 1990. **247**(4949): p. 1439-45.

34. Bowmaker, G.A., *Solvent-assisted mechanochemistry*. Chemical Communications, 2013. **49**(4): p. 334-348.
35. Burrows, A.D., *Mixed-component metal–organic frameworks (MC-MOFs): enhancing functionality through solid solution formation and surface modifications*. CrystEngComm, 2011. **13**(11): p. 3623-3642.
36. Song, W., et al., *Fabrication of 3D Porous Hierarchical NiMoS Flowerlike Architectures for Hydrodesulfurization Applications*. ACS Applied Nano Materials, 2018. **1**(1): p. 442-454.
37. Yan, J., et al., *Research on the Stability and Response of Food Packaging Polystyrene Resin Materials to γ -ray Irradiation*. ACS Omega, 2024. **9**(37): p. 38668-38677.
38. European Union. *Amendment Directive 98/70/EC Relating to the Quality of Petrol and Diesel Fuels*. Off Journall Eur Union 2003:10–9. 2003.
39. NOM-016-CRE-2016, *Especificaciones de calidad de los petrolíferos*. 2016.
40. Tur, T.y., Cerón M. *Descarta CRE que en enero se complete abasto de diesel UBA*. 2018.
41. Babich, I.V. and J.A. Moulijn, *Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review* ☆. Fuel, 2003. **82**(6): p. 607-631.
42. Ganiyu, S.A. and S.A. Lateef, *Review of adsorptive desulfurization process: Overview of the non-carbonaceous materials, mechanism and synthesis strategies*. Fuel, 2021. **294**: p. 120273.
43. Saleh, T.A., et al., *Synthesis of molybdenum cobalt nanocatalysts supported on carbon for hydrodesulfurization of liquid fuels*. Journal of Molecular Liquids, 2018. **272**: p. 715-721.
44. Haghghi, M. and S. Gooneh-Farahani, *Insights to the oxidative desulfurization process of fossil fuels over organic and inorganic heterogeneous catalysts: advantages and issues*. Environmental Science and Pollution Research, 2020. **27**(32): p. 39923-39945.
45. Zhao, D., et al., *Photochemical Oxidation–Ionic Liquid Extraction Coupling Technique in Deep Desulphurization of Light Oil*. Energy & Fuels, 2008. **22**(2): p. 1100-1103.

46. Betiha, M.A., et al., *Oxidative desulfurization using graphene and its composites for fuel containing thiophene and its derivatives: An update review*. Egyptian Journal of Petroleum, 2018. **27**(4): p. 715-730.
47. Samanta, R. and A.P. Antonchick, *Palladium-Catalyzed Double C-H Activation Directed by Sulfoxides in the Synthesis of Dibenzothiophenes*. Angewandte Chemie International Edition, 2011. **50**(22): p. 5217-5220.
48. Ibrahim, M.H., et al., *The role of ionic liquids in desulfurization of fuels: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017. **76**: p. 1534-1549.
49. Campos-Martin, J.M., et al., *Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2010. **85**(7): p. 879-890.
50. Maghsoudi, S., et al., *Biodesulfurization of hydrocarbons and diesel fuels by Rhodococcus sp. strain P32C1*. Biochemical Engineering Journal, 2001. **8**(2): p. 151-156.
51. Chang, J.H., et al., *Production of a Desulfurization Biocatalyst by Two-Stage Fermentation and Its Application for the Treatment of Model and Diesel Oils*. Biotechnology Progress, 2001. **17**(5): p. 876-880.
52. Mingfang, L., et al., *Microbial desulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene in dodecane and straight-run diesel oil*. Korean Journal of Chemical Engineering, 2003. **20**(4): p. 702-704.
53. Darzins, A. and G.T. Mrachko, *Sphingomonas biodesulfurization catalyst*. 2000, Google Patents.
54. Srinivasaraghavan, K., P. Sarma, and B. Lal, *Comparative analysis of phenotypic and genotypic characteristics of two desulfurizing bacterial strains, Mycobacterium phlei SM120-1 and Mycobacterium phlei GTIS10*. Letters in applied microbiology, 2006. **42**(5): p. 483-489.

55. Mahdy, H.M. and H.N. Nassar, *Modification of basal salts medium for enhancing dibenzothiophene biodesulfurization by Brevibacillus invocatus C19 and Rhodococcus erythropolis IGTS8*. World Applied Sciences Journal, 2014. **30**(2): p. 133-140.
56. Kirimura, K., et al., *Biodesulfurization of dibenzothiophene and its derivatives through the selective cleavage of carbon-sulfur bonds by a moderately thermophilic bacterium Bacillus subtilis WU-S2B*. Journal of bioscience and bioengineering, 2001. **91**(3): p. 262-266.
57. Chen, S., et al., *Efficient biodesulfurization of diesel oil by Gordonia sp. SC-10 with highly hydrophobic cell surfaces*. Biochemical Engineering Journal, 2021. **174**: p. 108094.
58. Piscopo, C.G., et al., *Metal-Organic Framework-Based Catalysts for Oxidative Desulfurization*. ChemCatChem, 2020. **12**(19): p. 4721-4731.
59. Li, J., et al., *Review on oxidative desulfurization of fuel by supported heteropolyacid catalysts*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2020. **82**: p. 1-16.
60. Hasan, Z. and S.H. Jung, *Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions*. Journal of Hazardous Materials, 2015. **283**: p. 329-339.
61. Khan, N.A., Z. Hasan, and S.H. Jung, *Ionic liquid@MIL-101 prepared via the ship-in-bottle technique: remarkable adsorbents for the removal of benzothiophene from liquid fuel*. Chemical Communications, 2016. **52**(12): p. 2561-2564.
62. Wang, T., et al., *The remarkable adsorption capacity of zinc/nickel/copper-based metal-organic frameworks for thiophenic sulfurs*. RSC Advances, 2016. **6**(107): p. 105827-105832.
63. Khan, N.A. and S.H. Jung, *Adsorptive removal and separation of chemicals with metal-organic frameworks: Contribution of π -complexation*. Journal of Hazardous Materials, 2017. **325**: p. 198-213.

64. Sen, S., et al., *Structural variation in Zn(II) coordination polymers built with a semi-rigid tetracarboxylate and different pyridine linkers: synthesis and selective CO₂ adsorption studies*. Dalton Transactions, 2014. **43**(16): p. 6100-6107.
65. Bhadra, B.N. and S.H. Jung, *Oxidative desulfurization and denitrogenation of fuels using metal-organic framework-based/-derived catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2019. **259**: p. 118021.
66. Saeedirad, R., et al., *Experimental and Computational Study of Organic Sulfur Removal Proficiency of (Ni, Cu, Co)-Doped ZIF-8 Adsorbents*. ChemistrySelect, 2020. **5**(1): p. 231-243.
67. Han, X., et al., *Effect of olefin and aromatics on thiophene adsorption desulfurization over modified NiY zeolites by metal Pd*. RSC Advances, 2016. **6**(78): p. 75006-75013.
68. Song, H., Y. Chang, and H. Song, *Deep adsorptive desulfurization over Cu, Ce bimetal ion-exchanged Y-typed molecule sieve*. Adsorption, 2016. **22**(2): p. 139-150.
69. Wang, T., et al., *Enhanced adsorption of dibenzothiophene with zinc/copper-based metal-organic frameworks*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(42): p. 21044-21050.
70. Li, Y.-X., et al., *What Matters to the Adsorptive Desulfurization Performance of Metal-Organic Frameworks?* The Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(38): p. 21969-21977.
71. Rieth, A.J., A.M. Wright, and M. Dincă, *Kinetic stability of metal-organic frameworks for corrosive and coordinating gas capture*. Nature Reviews Materials, 2019. **4**(11): p. 708-725.