



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

**DESULFURACIÓN DE COMBUSTIBLES MEDIANTE EL SISTEMA  $\text{Co}^{2+}$ @BioMOF**

**TESIS**

**MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**PRESENTA**

**MAXIMILIANO TORRES TELLEZ**

**DIRIGIDA POR:**

**Dr. Victor Varela Guerrero**

**Dra. Ma. Fernanda Ballesteros Rivas**

**Dra. Nelly Ma. De la Paz Gonzáles Rivas**



Toluca, México; Junio del 2020.

## INDICE

INTRODUCCIÓN.....	i
1 PROCESO.....	3
2 METODO MODERNO PARA EL PROCESAMIENTO DEL PETRÓLEO.....	3
2.1 TRATAMIENTO.....	4
2.2 MEZCLADO.....	4
3 PROTEGIENDO EL AMBIENTE.....	4
4 COMPUESTOS ASUFRADOS EN EL PETRÓLEO.....	6
5 PROCESOS DE DESULFURACIÓN.....	7
5.1 HIDRODESULFURACIÓN.....	8
5.2 MEMBRANAS.....	8
5.3 PROCESOS BIOLÓGICOS Y BIOSCRUBBERS.....	9
5.4 BIOFILTROS.....	9
5.5 FILTROS BIOTRICKLING.....	9
5.6 OXIDACIÓN CATALÍTICA Y DESULFURACIÓN DE GASES DE COMBUSTION HÚMEDA (FGD).....	9
5.7 INYECCIÓN DE SORBENTE SECO (DSI).....	10
5.8 ADSORCIÓN.....	10
6 MOFs COMO NUEVAS TECNOLOGÍAS.....	11
7 REDES METAL ORGÁNICAS.....	12
7.1 CLASIFICACIÓN Y TIPOS DE MOFS.....	15
7.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS PARA LAS REDES METAL ORGÁNICAS.....	17
7.3 ADSORCIÓN SELECTIVA EN MOFS.....	18
7.4 MODIFICACIÓN ESTRUCTURAL EN MOFS PARA PROCESOS DE ADSORCIÓN- CIÓN.....	19
8 JUSTIFICACIÓN.....	22
9 Hipótesis.....	23

10	OBJETIVOS GENERALES.....	23
10.1	OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	24
11	METODOLOGÍA.....	25
12	REACTIVOS.....	26
13	PREPARACIÓN DEL BioMOF.....	27
14	INCLUSIÓN DE LOS IONES DE COBALTO.....	27
15	CARACTERIZACIÓN.....	28
15.1	EQUIPOS.....	28
16	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	29
16.1	DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS.....	29
16.2	ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.....	31
16.3	SEM Y EDS.....	35
17	PRUEBAS DE DESULFURACIÓN.....	43
18	SEM Y EDS POST PRUEBAS DE DESULFURACIÓN.....	46
19	CÁLCULOS PARA LA CONCENTRACIÓN DE AZUFRE.....	49
20	CONCLUSIÓN.....	55

#### ÍNDICE DE TABLAS

1.	TABLA 1 OPERACIONES BÁSICAS DE REFINERÍAS DE PETRÓLEO.....	3
2.	TABLA 2 CONTENIDO DE AZUFRE BAJO LAS NORMAS.....	5
3.	TABLA 3 COMPUESTOS AZUFRADOS EN EL CRUDO.....	6
4.	TABLA 4 MATERIALES POROSOS.....	16
5.	TABLA 5 RESULTADOS.....	50
6.	TABLA 6 PORCENTAJE DE ADSORCIÓN DE LOS BioMOFs.....	50

#### ÍNDICE DE FIGURAS

1.	FIGURA 1 Aplicaciones de las redes metal orgánicas .....	8
2.	FIGURA 2 Propiedades de los MOFs .....	12

3. FIGURA 3 Ejemplos de ligantes usados en MOFs .....	13
4. FIGURA 4 Ejemplos del efecto del uso de ligantes orgánicos en MOFs.....	14
5. FIGURA 5 Estructura del MOF-5.....	15
6. FIGURA 6 Selectividad frente a la permeabilidad al CO <sub>2</sub> en comparación con las curvas de enlace superior de Robeson para membranas de polímero puro, matriz mixta y membranas MOF puras .....	17
7. FIGURA 7 Esfera turquesa centro metálico o complejo de coordinación en los nodos; barra naranja, ligante puente orgánico; esfera rosa, catión de metálico; hexágono verde ligante orgánico .....	18
8. FIGURA 8 Estructura del BioMOF-100.....	20
9. FIGURA 9 Procesos de técnicas de desulfuración.....	21
10. FIGURA 10 Diagrama esquemático de las tecnologías de mitigación utilizadas para la eliminación del gas de azufre .....	25
11. FIGURA 11 Diagrama de flujo de elaboración y estudios de adsorción de BioMOFs .....	30
12. FIGURA 12 Difractograma de rayos X de polvos BioMOF-1 (experimental), BioMOF-102 (simulado), BioMOF -1 Co (experimental con ion de Co <sup>2+</sup> ).....	30
13. FIGURA 13 Difractograma de rayos X de polvos BioMOF-N(experimental), BioMOF-N(intermedio experimental), BioMOF-N Co(experimental con ion de Co <sup>2+</sup> ).....	31
14. FIGURA 14 Espectro de IR BioMOF 1: (A) corresponde a las vibraciones de los enlaces C=O del ligante, (B) a los enlaces de N-H de Adenina, (C) a los enlaces del anillo aromático del ligante .....	32
15. FIGURA 15 Espectro IR Co <sup>2+</sup> @BioMOF 1: (A) corresponde a las vibraciones de los enlaces C=O del ligante, (B) a los enlaces de N-H de Adenina, (C) a los enlaces del anillo aromático del ligante.....	33
16. FIGURA 16 Espectro de IR <b>BioMOF-N</b> : (A) Corresponde a las vibraciones de los enlaces C=O del ligante orgánico ácido trimésico, (B) corresponde a los enlaces N-H de la Adenina, (C) corresponde a los enlaces del anillo aromático de del ácido trimésico.....	34

17. FIGURA 17 Espectro de IR $\text{Co}^{2+}@\text{BioMOF-N}$ : (A) Corresponde a las vibraciones de los enlaces C=O del ligante orgánico ácido trimésico, (B) corresponde a los enlaces N-H de la Adenina, (C) corresponde a los enlaces del anillo aromático de del ácido trimésico.....	35
18. FIGURA 18 $\text{BioMOF1 Zn}_8(\text{Ad})_4(\text{BPDC})_6\text{O} \cdot 2(\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2)^+$ , 8DMF, 11H <sub>2</sub> O .....	36
19. FIGURA 19 EDS $\text{BioMOF 1}$ .....	37
20. FIGURA 20 $\text{Co}^{2+}@\text{BioMOF 1}$ .....	38
21. FIGURA 21 EDS $\text{Co}^{2+}@\text{BioMOF1}$ .....	39
22. FIGURA 22 $\text{BioMOF N. Zn}_7(\text{Ad})_4(\text{BTC})_4(\text{DMF})\text{O} \cdot 4\text{DMA} \cdot 3\text{DMF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .....	40
23. FIGURA 23 EDS $\text{BioMOFN}$ .....	41
24. FIGURA 24 $\text{Co}^{2+}@\text{BioMOF N}$ .....	42
25. FIGURA 25 EDS $\text{Co}^{2+}@\text{BioMOF N}$ .....	43
26. FIGURA 26 Capsula .....	44
27. FIGURA 27 Espectro de IR $\text{BioMOF-1}$ después de prueba de desulfuración .....	45
28. FIGURA 28 Espectro IR $\text{Co}^{2+}@\text{BioMOF 1}$ después de prueba de desulfuración .....	46
29. FIGURA 29 Espectro IR $\text{Co}^{2+}@\text{BioMOF N}$ después de prueba de desulfuración .....	47
30. FIGURA 30 $\text{BioMOF 1}$ después de prueba de absorción.....	48
31. FIGURA 31 $\text{Co}^{2+}@\text{BioMOF 1}$ .....	49
32. FIGURA 32 $\text{BioMOF N}$ .....	51
33. FIGURA 33 $\text{Co}^{2+}@\text{BioMOF N}$ .....	53
34. FIGURA 34 Gráfica de porcentaje de resultados .....	54
35. FIGURA 35 Comparación de las interacciones de unión .....	52
36. FIGURA 36 Patrones de interacción del tiofeno Cu-BTC .....	53
 BIBLIOGRAFÍA.....	 61

## RESUMEN

Los beneficios presentes y futuros de los combustibles de bajo azufre son substanciales y cada vez más necesarios en un mundo con un número creciente de vehículos y mayores promedios de distancia por viaje. Los niveles de azufre en los combustibles se han empezado a reducir y regularse en muchas partes del mundo. Algunas veces, las normas de azufre en los combustibles están emparejadas con normas más estrictas de emisiones para vehículos nuevos o programas de retroadaptación (retrofit) para reducir las emisiones de los vehículos existentes. Por lo tanto, la eliminación eficiente de compuestos aromáticos de azufre en los combustibles se convierte en el problema central para la demanda de regulaciones medioambientales cada vez más estrictas. Tradicionalmente, los combustibles de transporte se someten a procesos cuya demanda energética de uso suele ser mayor que su simple consumo de combustibles; por lo que, el desarrollo de nuevos materiales para la captura y almacenamiento es de gran importancia en la actualidad. En general, la mayoría de los esfuerzos de investigación en esta área se han centrado en el aumento del volumen de poro y la superficie de dichos materiales para así aumentar la capacidad de adsorción la composición estructural del MOFs como materiales prometedores es un parámetro esencial de estudio para determinar sus aplicaciones en tema de la sorción, la catálisis y la separación. Este trabajo se centró en la capacidad de adsorción de BioMOF 1 y BioMOF N así como se ve afectada o beneficiada su capacidad al incorporarse iones de  $\text{Co}^{2+}$  en su estructura con el fin de poner en el camino de investigación sobre mitigación de la emisión de compuestos dañinos nuevas propuestas y trabajos extensibles a nuevas rutas de adsorción, almacén y transformación de productos de la combustión de combustibles.

## INTRODUCCIÓN

La economía y la creciente población están consumiendo energía en exceso, utilizando gasolina con alto contenido de azufre representaría el aumento en la contaminación del aire.<sup>1</sup> Por lo tanto, la desulfuración de la gasolina es un punto esencial para combustibles limpios.<sup>2</sup> La hidrodesulfuración (HDS) se aplica ampliamente para la desulfuración en la industria, pero requiere condiciones de operación severas, alto consumo de hidrógeno, reducción del número de octano. En consecuencia, es vital que se deban buscar métodos alternativos.<sup>3-4</sup>

5

Por lo que la generación de energía eléctrica por combustibles fósiles, es y será por mucho tiempo, uno de los procesos químicos industriales más importantes de nuestra sociedad moderna. Sin embargo, continuar con este tipo de generación eléctrica y conservar la armonía con el medio ambiente, es uno de los problemas actuales más difíciles de afrontar.<sup>4</sup>

Los compuestos azufrados en la atmósfera se convierten en ácido sulfúrico por reacción con la humedad dañando vegetales, peces, animales y la vida humana. También como corrosión de edificios y monumentos. El  $\text{SO}_2$  debido a su naturaleza higroscópica cuando se encuentra en la atmósfera reacciona con la humedad y forma ácido sulfúrico y ácido sulfuroso, compuesto que se convierte posteriormente en parte de la llamada lluvia ácida. La intensidad en la formación de compuestos azufrados y la permanencia de ellos en la atmósfera depende de las condiciones meteorológicas y la cantidad de impurezas catalíticas (sustancias que aceleran procesos) presentes en el aire. En general, el tiempo medio que permanecen en la atmósfera es de alrededor de 3 a 5 días. La exposición a sulfatos y ácidos derivados del  $\text{SO}_2$  es muy dañina para la salud de las personas, debido a que estos compuestos entran en el sistema circulatorio directamente a través de las vías respiratorias.

La contaminación del aire por el  $\text{SO}_2$  tiene los siguientes efectos en los seres humanos: turbidez corneal, dificultad para respirar, inflamación de las vías respiratorias, irritación de ojos, daños en la garganta, alteraciones psíquicas, edema pulmonar, insuficiencia cardíaca, colapso circulatorio. El dióxido de azufre también está asociado con el asma, bronquitis crónica, morbilidad y la alta mortandad en ancianos y niños.<sup>6</sup>

## 1 PROCESAMIENTO DEL PETRÓLEO.

Con la llegada del automóvil se incrementó la demanda general de petróleo, la demanda relativa de nafta (de la cual se deriva la gasolina) en comparación con el queroseno. Como respuesta, los refinadores desarrollaron procesos de conversión. El primero de ellos fue el proceso de craqueo térmico patentado por William Burton y Robert Humphreys, que trabajaban para Standard Oil of Indiana. El proceso de Burton-Humphreys duplicó el rendimiento de la gasolina del petróleo crudo, y se le atribuye el hecho de evitar una escasez de gasolina durante la Primera Guerra Mundial. Además, la gasolina de los craqueadores térmicos tuvo un mejor desempeño en los automóviles que los productos de destilación directa derivados del petróleo crudo.<sup>5</sup>

## 2 MÉTODO MODERNO PARA EL PROCESAMIENTO DEL PETRÓLEO.

La mayoría de las refinerías realizan las siete operaciones básicas nombradas en la Tabla 1.

Tabla 1 Operaciones básicas de refinerías de petróleo<sup>5</sup>

SEPARACIÓN	COMBINACIÓN
Destilación	Polimerización catalítica
Refinación de solvente	Alquilación
CONVERSIÓN	TRATAMIENTO, TERMINADO Y MEZCLADO
Eliminación de carbono	Gasolina, queroseno y diésel
Adición de hidrogeno	Lubricantes y ceras
	Asfalto
REFORMADO	PROTECCIÓN DEL AMBIENTE
Reformado catalítico	Tratamiento de desperdicio de agua
Reformado de hidrocarburos	Disposición de sólidos
	Recuperación de Azufre
REARREGLO	
Isomerización	



## **2.1 TRATAMIENTO**

El tratamiento mejora el olor, el color y la estabilidad de los líquidos de ejecución directa y los productos de unidades de conversión. El tratamiento con ácido sulfúrico elimina olefinas, gran parte de azufre, nitrógeno, compuestos de oxígeno y otros contaminantes. El tratamiento con arcilla / cal del aceite tratado con ácido elimina cualquier rastro residual de asfáltenos. El tratamiento cáustico con hidróxido de sodio (o potasio) elimina los ácidos nafténicos, los fenoles, los mercaptanos y el H<sub>2</sub>S.

## **2.2 MEZCLADO**

Hace cuarenta años, hacer gasolina era una tarea relativamente simple. Si una mezcla de componentes cumple con las especificaciones de volatilidad y octano, podría enviarse a los puntos de venta minorista y venderse tal cual. Si el octanaje era bajo, el problema podría solucionarse agregando un poco de plomo tetraetílico, butanos podrían agregarse según sea necesario para ajustar la volatilidad. De hecho, la volatilidad y el octano siguen siendo las dos propiedades más importantes de la gasolina. La volatilidad debe ser lo suficientemente alta como para evaporarse durante el clima frío; De lo contrario, los motores no arrancarán. Y el octanaje sigue siendo uno de los mejores indicadores del rendimiento en un motor de gasolina con encendido por chispa.

## **3. PROTEGIENDO EL AMBIENTE INOVANDO CON COMBUSTIBLES BAJOS EN AZUFRE**

En los últimos años, la Agencia de Protección Ambiental de EE. UU. (EPA, por sus siglas en inglés) y el Parlamento Europeo promulgaron regulaciones sobre el combustible limpio que reducen el contenido de azufre de la gasolina y el combustible diésel. Bajo las nuevas normas implementadas en el contenido de azufre en combustibles, se muestra en la tabla 2 el contenido permitido de acuerdo a la región.

Tabla 2 Contenido de Azufre bajo la normas

REGIÓN	VALORES PROMEDIO DE CONTENIDO DE AZUFRE (% PESO)	ALTO (ppm)	BAJO (ppm)
Medio Oriente	0.8-2.3	33.000	1.000
África	0.1-0.3	21.000	1.000
Asia	0.1-0.2	10.000	200
Ex-Unión Soviética	0.2-1-2	12.000	100
Europa	0.28-0.5	13.000	1.400
Norteamérica	0.2-1.1	11.000	2.000
Latinoamérica	0.8-2.5	33.000	5.000

La capacidad de las refinerías para reducir los niveles de azufre depende aún más de varios factores a considerar: los niveles de azufre en los combustibles actualmente producidos; la configuración de la refinería y la disponibilidad de equipos de desulfuración; la calidad del petróleo crudo usado; y el tipo y la calidad de los combustibles que se producen. Con una inversión nacional razonable, las refinerías pueden modernizarse de combustibles de alto azufre a combustible de azufre reducido. Una inversión adicional se requeriría para alcanzar productos de bajo y ultra bajo azufre.<sup>7</sup>

Las primeras regulaciones sobre especificaciones de los combustibles fueron introducidas en los Estados Unidos y Japón en la década de 1970. Estas regulaciones restringían el uso del plomo en ciertos combustibles. El plomo envenenaba las nuevas tecnologías catalíticas para el control del monóxido de carbono (CO), los hidrocarburos (HC) y los óxidos de nitrógeno (NOx). La gasolina sin plomo fue necesaria para los convertidores catalíticos, instalados por primera vez en modelos del año 1975.

Los niveles de azufre en los combustibles se han empezado a reducir y regularse en muchas partes del mundo. Algunas veces, las normas de azufre en los combustibles están emparejadas con normas más estrictas de emisiones para vehículos nuevos o programas de retroadaptación (retrofit) para reducir las emisiones de los vehículos existentes.

Los beneficios presentes y futuros de los combustibles de bajo azufre son substanciales y cada vez más necesarios en un mundo con un número creciente de vehículos y mayores promedios de distancia por viaje.

Como consecuencia de esta propuesta, el Sistema Nacional de Refinerías ha considerado algunas mejoras al proceso de Hidrodesulfuración (HDS), por ejemplo: incrementar la actividad de los catalizadores, alimentar hidrógeno de recirculación con una mayor pureza al reactor, operar a una mayor temperatura y presión, mejorar la distribución del flujo y el perfil térmico en el reactor mediante el uso de internos de nueva tecnología, etc. Sin embargo, el costo de operación y la inversión necesaria para tales alternativas se prevé sean muy elevados.<sup>8</sup>

#### 4 COMPUESTOS AZUFRADOS EN EL PETRÓLEO

En la tabla 3 se describe una breve lista con algunos de los compuestos azufrados contenidos en el crudo del petróleo.

Tabla 3 Compuestos azufrados en el crudo<sup>9</sup>

	Punto de Congelación (K)	M. Dipolar (Db)	PM	P <sub>c</sub> (Bar)
Tiofeno	234.94	0.5396	84.1417	56.9
Benzotiofeno	304.50	0.6295	134.2016	41.1
2-Metiltiofeno	209.79	0.6745	98.1686	49.1
3-Metiltiofeno	204.19	0.9563	98.1686	49.1
Dibenzotiofeno	371.82	0.7914	184.2615	38.6

3-Etil-2,5-Dimetiltiofeno	195	0.2218	140.2492	32.6
2-Metil-benzotiofeno	324.65	1.1242	148.2285	40
4,6-Dimetildibenzotiofeno	425.65	0.3897	212.3152	29.8
2-Eiltiofeno	210	0.4376	112.1955	44.1
2-n-Propiltiofeno	210	0.4496	126.2224	38.9
2,5-Dimetiltiofeno	210.58	0.5096	112.1955	44.6
2,7-Dimetilbenzotiofeno	341.50	0.7195	162.2554	34.6
4-Metil-Dibenzotiofeno	339.20	0.8124	198.2884	33.7
2-Propilbenzotiofeno	387.20	1.0103	176.2822	31.5
2-Butilbenzotiofeno	425.65	0.9473	190.3091	28.4
2-Etilbenzotiofeno	282.35	0.9713	162.2554	35.2
2,3-Dimetilbenzotiofeno	281.15	1.1631	162.2554	34.8
2,3,5-Trimetiltiofeno	215	0.7524	126.2224	36.3

\*PM (Peso Molecular), Pc (Presión Crítica)

## 5 PROCESOS DE DESULFURACIÓN.

Entre los contaminantes ambientales, los compuestos de azufre son quizás los más dañinos debido a su reactividad potencial con otras moléculas pequeñas dando como ejemplo el agua, por lo tanto es importante desarrollar tecnologías eficientes para la captura / degradación o cualquier otra reducción efectiva de estos compuestos. En la figura 1 se muestra las diferentes técnicas empleadas actualmente para la desulfuración.

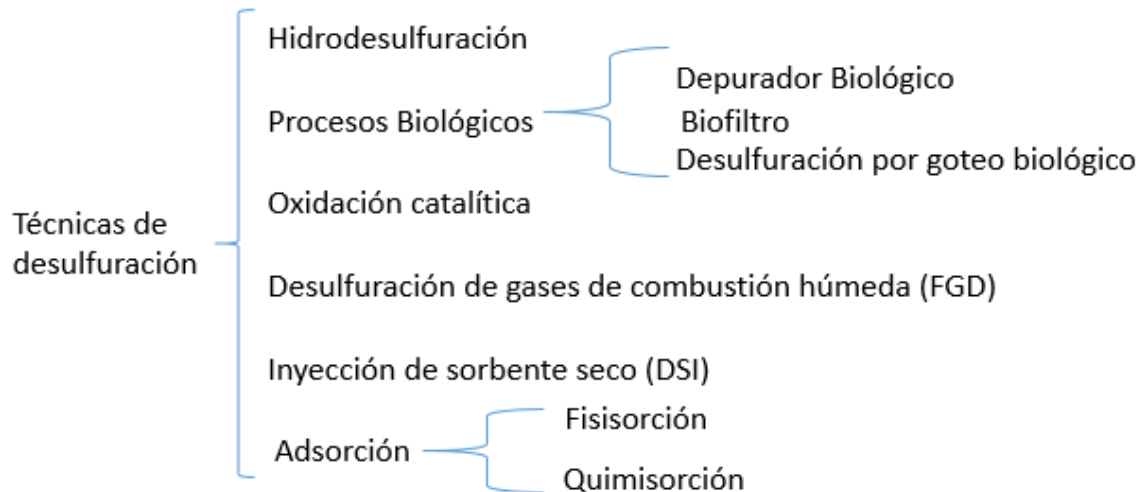


Figura 1 Procesos de técnicas de desulfuración.<sup>10</sup>

## 5.1 HIDRODESULFURACIÓN

El hidrotratamiento (HDT) es uno de los procesos químicos más importantes en las refinerías, debido al constante aumento en el uso de crudos pesados y la disminución gradual de los crudos ligeros. El proceso consiste en la adición de hidrógeno para inducir las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis, con el fin de saturar los compuestos aromáticos o remover elementos como azufre, nitrógeno y metales pesados, presentes en mayor proporción en los crudos pesados y cuyos elementos u óxidos son definidos como tóxicos en términos ambientales.

## 5.2 MEMBRANAS

La tecnología de membrana tiene diversas ventajas sobre otras técnicas de remediación. requiere baja inversión de capital con poco espacio para operar; también es fácil de instalar y operar con bajos requisitos de mantenimiento. Como tal, su rendimiento también suele ser superior al de HDS sobre los compuestos de azufre.<sup>11</sup>

### **5.3 PROCESOS BIOLÓGICOS Y BIOSCRUBBERS**

Bioscrubbing es un proceso en el que la corriente gaseosa que contiene varios niveles de contaminantes se lava con reactivos químicos (por ejemplo, un medio alcalino) como primer paso y la fase líquida resultante se trata con microorganismos específicos de azufre para eliminar de manera selectiva las impurezas de azufre. Corriente gaseosa.<sup>12</sup> En este proceso, el gas de azufre se elimina de la corriente gaseosa por absorción en el medio alcalino (por ejemplo, carbonato de sodio / bicarbonato de sodio / solución de sulfato férrico). El líquido resultante se trata luego en un biorreactor para enriquecer el azufre elemental.<sup>13</sup>

### **5.4 BIOFILTROS**

En esta tecnología, la corriente gaseosa se alimenta continuamente al biofiltro, mientras que una solución nutritiva se agrega de manera discontinua. El azufre se elimina en forma de sulfuro o azufre elemental mediante reacción entre compuestos que contienen azufre (por ejemplo,  $H_2S$ ) y microorganismos (por ejemplo, *Thiobacillus novellus*, *Pseudomonas putida*  $CH_{11}$  y *Arthrobacter oxidans*  $CH_8$ ).<sup>14</sup>

### **5.5 FILTROS BIOTRICKLING O DESULFURACIÓN POR GOTEO BIOLÓGICO.**

El principio de funcionamiento de los filtros biotrickling es similar al de los biofiltros, excepto que una solución nutritiva en fase acuosa se gotea continuamente sobre el lecho empacado.<sup>15</sup>

### **5.6 OXIDACIÓN CATALÍTICA Y DESULFURACIÓN DE GASES DE COMBUSTIÓN HÚMEDA (FGD).**

En este proceso, una solución de un reactivo químico alcalino (por ejemplo, soluciones cáusticas acuosas y bases sólidas) se hace reaccionar con compuestos de azufre gaseosos para producir disulfuros.<sup>3</sup> El proceso puede funcionar a temperaturas moderadas (por debajo de  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y altas ( $700$  a  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).<sup>16</sup>

## 5.7 INYECCIÓN DE SORBENTE SECO (DSI).

Este proceso es similar al sistema FGD, excepto que la cal o la piedra caliza se mezcla primero con agua y luego se suministra al secador. Este proceso es eficiente para sistemas de carbón con bajo contenido de azufre porque las impurezas de SO<sub>x</sub> se adsorben de manera eficiente en condiciones secas utilizando materiales carbonosos (por ejemplo, carbón activado o coque). En los últimos años, la tecnología DSI se ha convertido en una de las opciones de tratamiento preferidas debido a su pequeña huella ambiental (es decir, producción limitada de desechos), bajo consumo de agua (40% menos que el proceso de FGD húmedo) y bajos costos.<sup>16</sup>

## 5.8 ADSORCIÓN

Los procesos de adsorción se utilizan ampliamente debido a su costo relativamente bajo, simplicidad y viabilidad en condiciones ambientales; cabe mencionar que están tomando campo como nuevas tecnologías de biorremediación ambiental así como si mejorando el proceso con materiales porosos.<sup>17</sup> En este sentido, la interacción del material adsorbente con los analitos desempeña un papel vital en el logro de su máxima capacidad de captura, así como la reutilización. Aquí las redes metal orgánica o MOFs por sus siglas en inglés emergen como materiales novedosos. Un ejemplo del proceso de adsorción en materiales porosos se produce a través de interacciones específicas entre el MOF adsorbente y los analitos.<sup>18</sup> Se sabe que las características estructurales de los materiales de la estructura adsorbente dictan la capacidad y su rendimiento de adsorción.<sup>10</sup>

La composición estructural del MOF es un parámetro esencial de estudio para determinar sus aplicaciones en tema de la adsorción, la catálisis y la separación. Por ejemplo, algunos de los MOFs poseen solo características de almacenamiento,<sup>19</sup> mientras que otros MOFs se pueden usar para la separación molecular.<sup>18</sup> Además, bajo ciertas circunstancias, algunos MOF pueden desempeñar un doble papel de separación y adsorción o separación y catálisis.<sup>20</sup>

## 6 MOFS COMO NUEVAS TECNOLOGÍAS PARA ADSORCIÓN DE AZUFRE.

Las estructuras metálicas-orgánicas (MOF) muestran un alto potencial en la eliminación por adsorción de compuestos aromáticos de azufre, en la actualidad, la desulfuración profunda de los combustibles para el transporte ha atraído una atención cada vez mayor debido a los impactos ambientales adversos de los óxidos de azufre presentados en las emisiones de escape del motor y los problemas de envenenamiento de los catalizadores de las celdas de combustible.<sup>21</sup>

Tradicionalmente, los combustibles de transporte se someten a hidrogenación catalítica para la eliminación de azufre<sup>22</sup>; sin embargo, la tecnología de hidrodesulfuración (HDS) requiere condiciones de reacción severas, como temperaturas elevadas (> 300 ° C) y altas presiones de hidrógeno (> 4 MPa).<sup>23</sup> Además, el HDS no es efectivo para la desulfuración profunda a niveles de ppm porque en las reacciones de hidrogenación los hidrocarburos aromáticos contenidos en los combustibles son más reactivos que los de los compuestos de azufre aromático como el tiofeno, el benzotiofeno (BT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (DMDBT).<sup>24</sup>

Por lo tanto, la eliminación eficiente de compuestos aromáticos de azufre en los combustibles se convierte en el problema central para la demanda de regulaciones medioambientales cada vez más estrictas. La desulfuración por adsorción, basada en la capacidad selectiva hacia los compuestos aromáticos de azufre, se considera uno de los métodos más prometedores.<sup>25</sup>

El desarrollo de estructuras metálicas orgánicas (MOF) estimula el estudio de los materiales nanoporosos.<sup>26</sup> Los MOF se ensamblan a partir de ligantes orgánicos e iones metálicos o nodos de agrupación.<sup>27</sup> Bloques de construcción basados y enlazadores orgánicos con variaciones geométricas y químicas.<sup>28</sup>



## 7 REDES METAL ORGÁNICAS

Las redes metal orgánicas (MOF), también llamados polímeros de coordinación porosos (PCP), son materiales cristalinos porosos bidimensionales o tridimensionales con celosías infinitas sintetizadas a partir de unidades de construcción secundarias (SBU), sales o grupos de cationes metálicos y ligandos orgánicos polidentados. con conexiones tipo coordinación<sup>29</sup>

Los materiales porosos actualmente se están desarrollando como tecnologías ambientales debido a la importancia de su funcionalización, esto debido a que se puede modular su porosidad ya sea micro o mesoporoso y su potencial en procesos de absorción, separación y almacenamiento (Figura 2).

Las redes metal orgánicas atraen interés científico, económico, de remediación ambiental así como por ser pro-usuario debido a que durante su síntesis y/o post síntesis se puede modificar sus características fisicoquímicas y de igual manera sus potenciales aplicaciones.

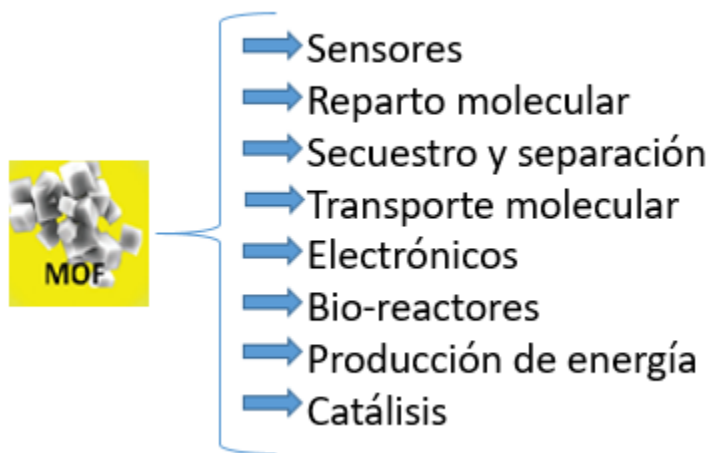


Figura 2 Aplicaciones de las Redes Metal Orgánicas <sup>30</sup>

La optimización de las redes metal orgánicas se pueden ajustar a las diversas aplicaciones con la selección adecuada de ligantes orgánicos. En métodos estudiados reportan un gran

mejoramiento de rendimiento de impregnación de especies activas, entre otros con la modificación de ligantes orgánicos (Figura 8).

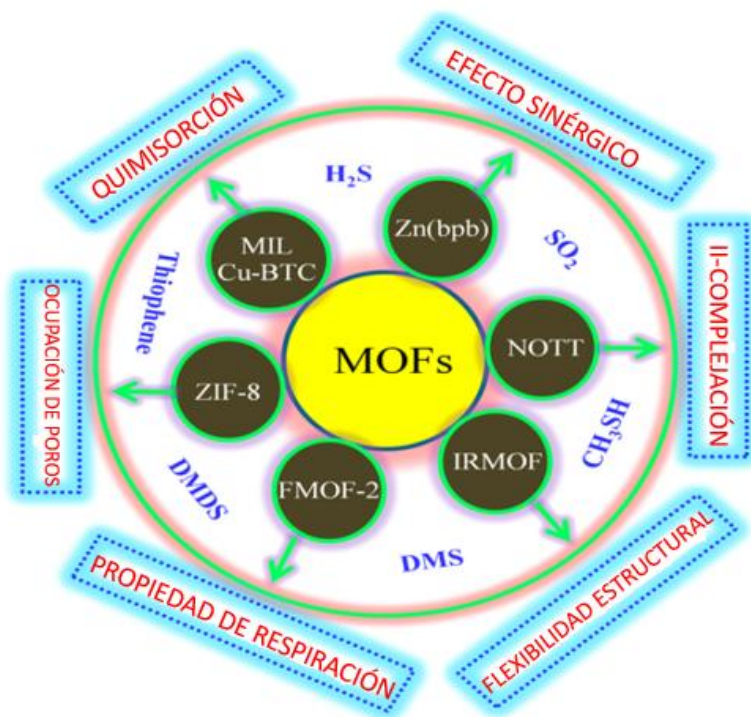


Figura 3 Propiedades de los MOFs

Además, que pueden ser funcionalizados de tal manera que se generen sistemas de reconocimiento de pequeñas moléculas, se ofrecen oportunidades para la diversificación de la funcionalización de los MOFs y una estrategia a seguir, es la modificación de los ligantes (Figura 4).

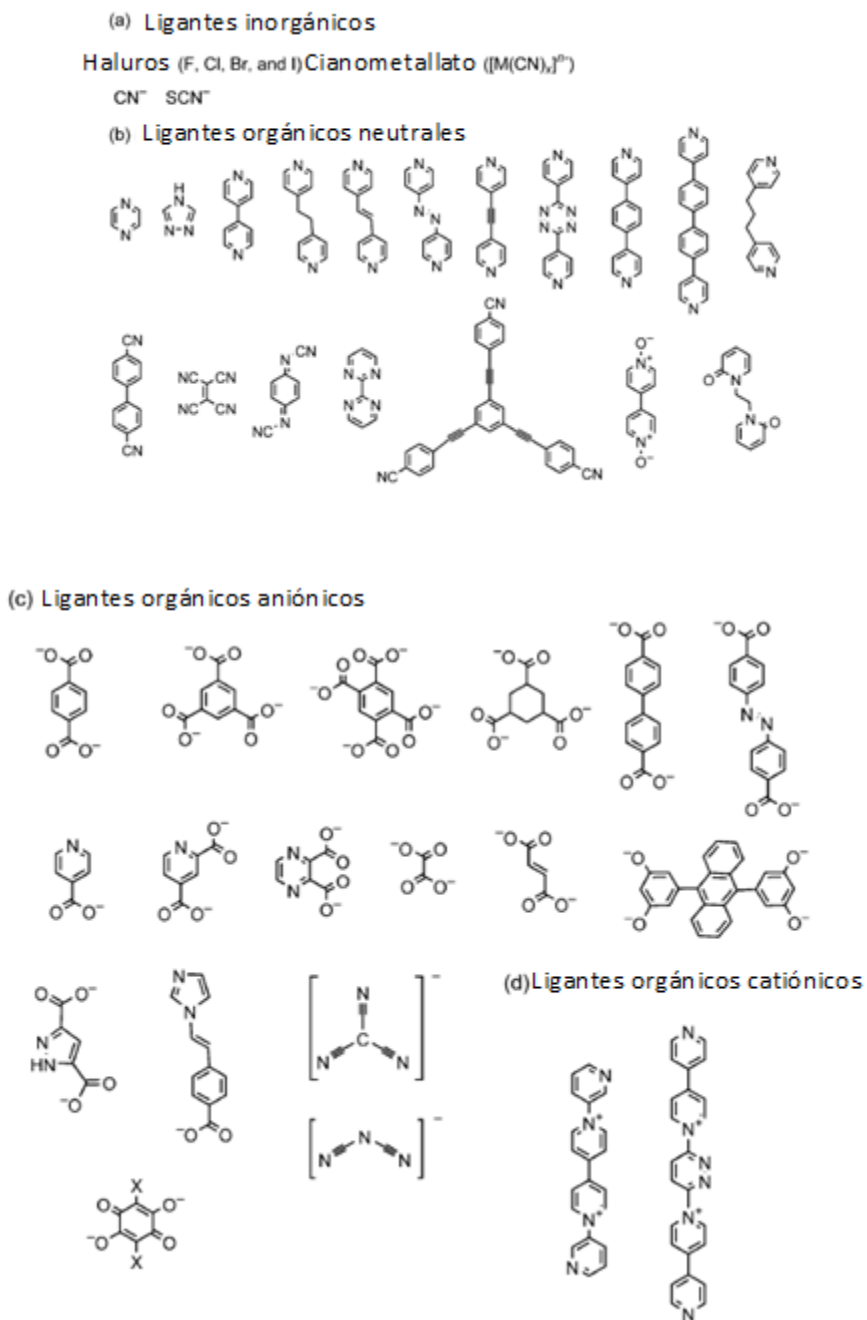


Figura 4 Ejemplos de ligantes usados en MOFs <sup>31</sup>

Por lo tanto, para diseñar una estructura deseada con la misma precisión practicada en la síntesis orgánica, (i) los bloques de construcción iniciales deben tener los atributos relevantes necesarios para ensamblar el esqueleto de la estructura deseada, (ii) la síntesis debe ser adaptable al uso de derivados de esos bloques de construcción para producir estructuras

con el mismo esqueleto pero diferentes funcionalidades y dimensiones, y (iii) los productos deben ser altamente cristalinos.<sup>32</sup>

Las características del ligante (ángulos de unión, longitud del ligante, voluminosidad, quiralidad, etc.) en combinación con la tendencia de los iones metálicos para adoptar determinadas geometrías juegan un papel crucial dictando lo que será la red o estructura resultante (Figura 5).

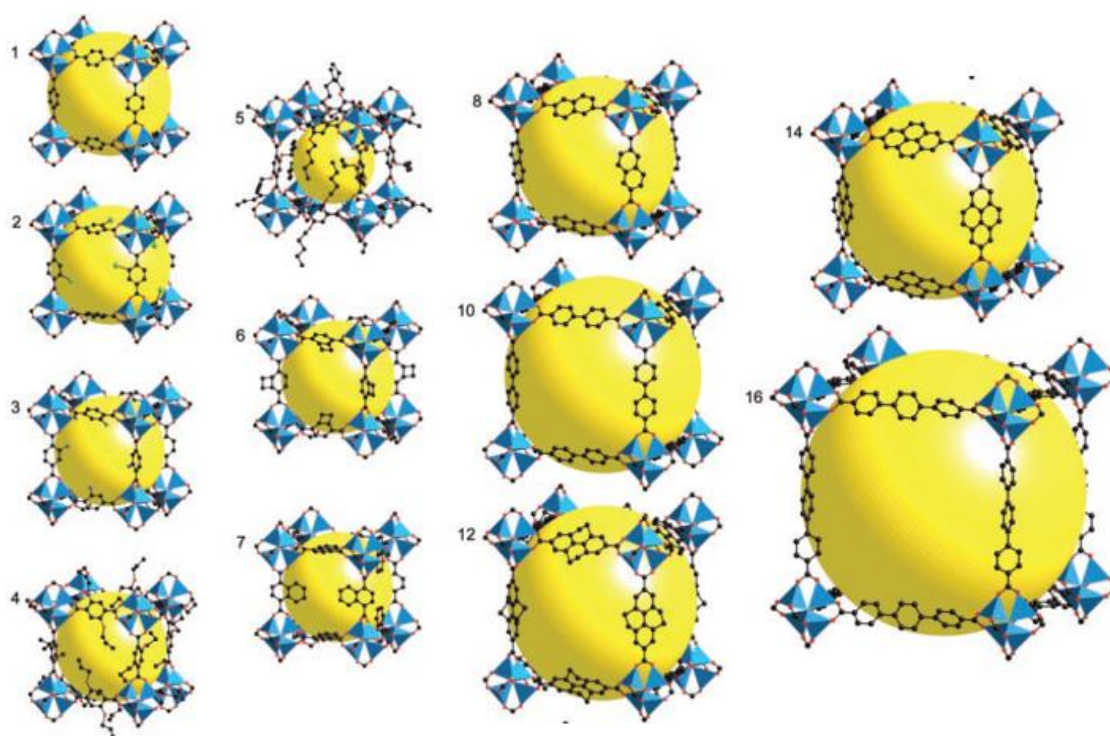
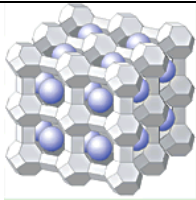
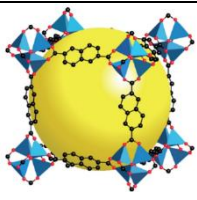
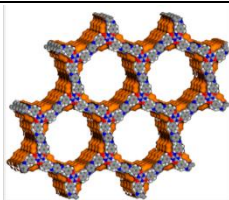
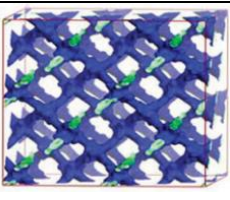
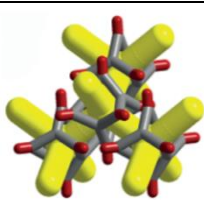


Figura 5 Ejemplos del efecto del uso de diferentes ligantes orgánicos en MOFs.<sup>32</sup>

## 7.1 CLASIFICACIÓN Y TIPOS DE MOFS

Hasta ahora se han informado más de 20 000 estructuras MOF, y BASF ha producido algunos MOF en escalas de toneladas y están disponibles en las tecnologías Sigma-Aldrich, Strem Chemical, entre otros. Los materiales porosos más utilizados actualmente pueden clasificarse en:

Tabla 4 Materiales porosos

	<b>Zeolitas</b>	<b>Redes metal-orgánicas</b>	<b>Redes covalente-orgánica</b>	<b>Polímero poroso-orgánico</b>	<b>Sólido molecular poroso</b>
					
<b>Porosidad</b>	Microporosa o mesoporosa; poro estrecho	Ultraporosa/mesoporosa: poro estrecho	Ultraporosa/mesoporosa	Ultraporosa/mesoporosa, poro amplio	Ultraporosa/mesoporosa
<b>Cristalinidad</b>	Alto y puede ser amorfo	Alto	Moderadamente alto	Amorfa	Alta, puede ser amorfo
<b>Estabilidad</b>	Estabilidad térmica.	Malas-buenas: crecimiento estable en agua	Boronatos generalmente pobres, Iminas generalmente buenas.	Buena-excelente, hidrotérmico	Baja aunque ejemplos aislados de estabilidad hidrotérmica
<b>Modularidad/ Diversidad</b>	Alta	Muy alto	En principio alta	Muy alto	Posibilidad de co-cristales
<b>Facilidad de diseño</b>	Excelente, aunque el diseño de películas aún puede ser desafiante.	Excelente, principios isoreticular de nodo/enlaces de unión metal-orgánico bien desarrollados	En principio buena con la misma topología como para los MOF	Control de la composición buena, estructura 3D de control más desafiante.	Red aislada para codificar funciones, pero ninguna estrategia general de estructura

## 7.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS PARA LAS REDES METAL ORGÁNICA

Los MOFs se sintetizan generalmente mediante la combinación de ligantes orgánicos y sales de metales, en reacciones solvotérmicas a temperaturas relativamente bajas (por debajo de 300°C).

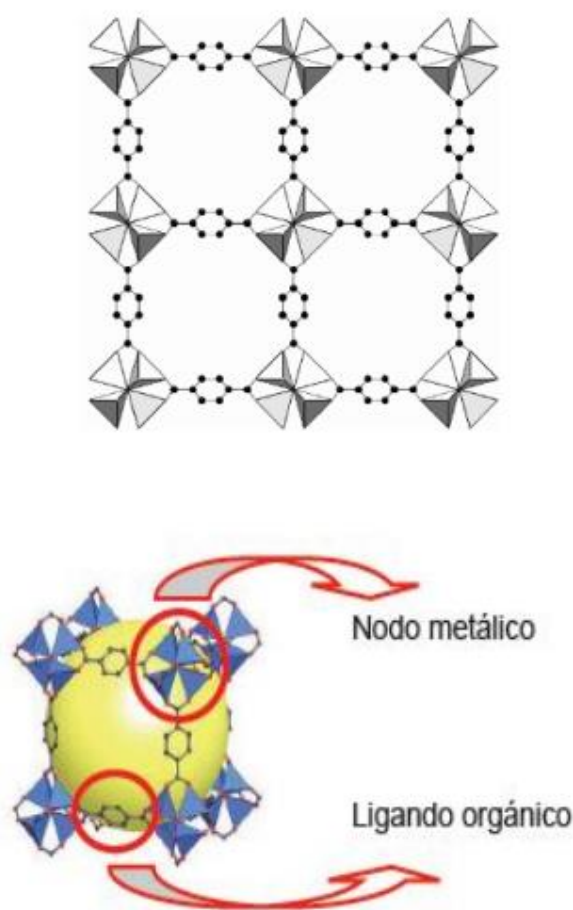


Figura 6 Estructura del material MOF-5.<sup>33</sup>

Los reactivos se mezclan en disolventes tales como agua, formamidas de dialquilo, sulfóxido de dimetilo o acetonitrilo. Los parámetros más importantes de la síntesis solvotérmica de MOFs son la temperatura, las concentraciones de la sal de metal y el ligante

(que se puede modificar a través de síntesis orgánica), el grado de solubilidad de los reactivos en el disolvente, y el pH de la solución<sup>34</sup>

### 7.3 ADSORCIÓN SELECTIVA EN MOFs

Cada vez hay una mayor demanda de aplicaciones industriales más baratas, amigables y ecológicas; nuevos medios para adsorción selectiva de gases y separación se están estudiando. Los materiales para la adsorción de gases son elegidos en base a dos criterios fundamentales: (1) la capacidad de adsorción del adsorbente; y (2) la selectividad del adsorbente para una molécula huésped específica. Estas propiedades son dictadas por la composición química y la estructura del huésped, así como la presión de equilibrio y la temperatura durante la adsorción. Los MOFs son candidatos muy prometedores para la adsorción selectiva de gases, (Figura 7).<sup>34</sup>

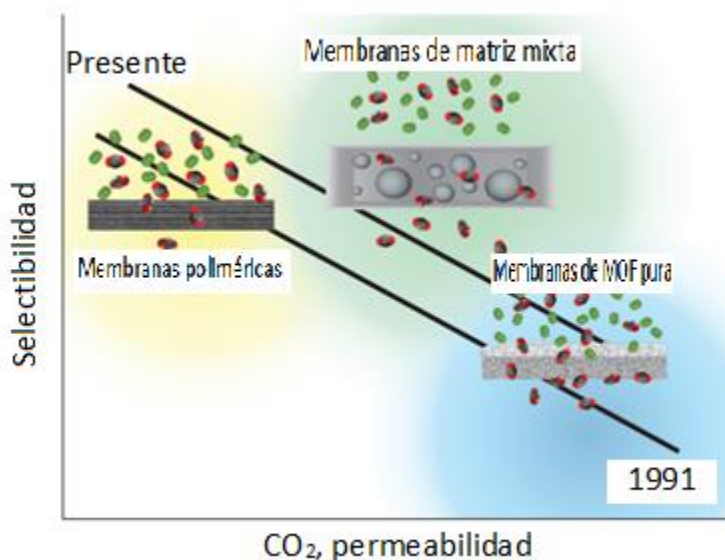


Figura 7 Selectividad frente a la permeabilidad al CO<sub>2</sub> en comparación con las curvas de enlace superior de Robeson para membranas de polímero puro, matriz mixta y membranas MOF puras.<sup>34</sup>

## 7.4 MODIFICACIÓN ESTRUCTURAL DE MOFs PARA PROCESOS DE ADSORCIÓN

El desarrollo de nuevos materiales para la captura, almacenamiento es de gran importancia en la actualidad. En general, la mayoría de los esfuerzos de investigación en esta área se han centrado en el aumento del volumen de poro y la superficie para así aumentar la capacidad de adsorción.

Materiales porosos como zeolitas, tamices moleculares, aluminofosfatos, carbón activado, resinas poliméricas entre otros han sido explorados como adsorbentes y algunos de ellos son usados en la industria principalmente para la separación y purificación de gases, sin embargo, se necesitan materiales con mayor capacidad de adsorción, en especial que se cada vez más específicos y selectivos.<sup>35</sup>

Por otro lado, gracias a que se puede tener un control en el tamaño, forma y funcionalidad del poro, los MOFs pueden ser eficaces en separaciones moleculares y llevar a cabo una adsorción selectiva.<sup>36</sup>

Se han desarrollado estrategias para la incorporación de diferentes moléculas dentro de los MOFs, estos métodos de incorporación son clasificados en dos categorías: incorporación directa durante la síntesis e incorporación post-síntesis. La incorporación directa durante la síntesis tiene la ventaja de distribuir las moléculas de manera uniforme, pero la morfología y las propiedades fisicoquímicas del MOF necesitan ser ajustadas individualmente. En la estrategia de carga post-síntesis, las moléculas son incorporadas dentro de la estructura, esto puede ser por interacciones covalente o intermoleculares. Un ejemplo de incorporación durante la síntesis esta reportada como: metal-cación dirigida de “*novus assembly*” figura 8 siendo un método versátil para encapsular una gama más amplia de compuestos metal orgánicos y complejos de coordinación dentro de los MOF para varias aplicaciones, en la figura 8 se muestra como se incorpora en un primer paso el centro metálico y posteriormente la formación del complejo al introducir los ligantes orgánicos.



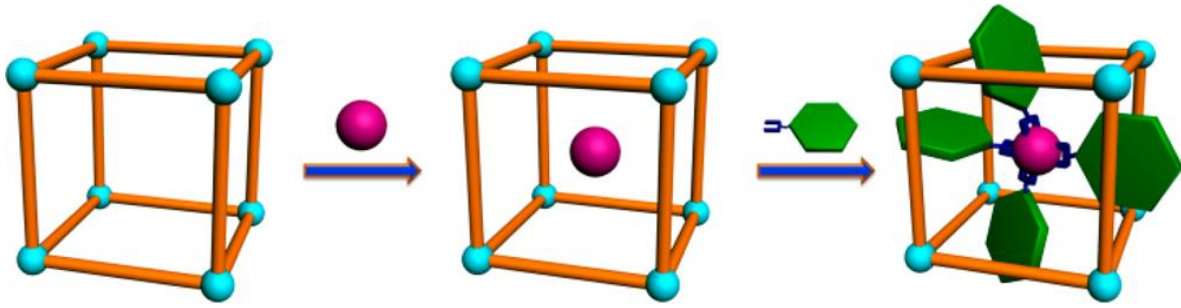


Figura 8 Esfera turquesa centro metálico o complejo de coordinación en los nodos; barra naranja, ligante puente orgánico; esfera rosa, catión de metálico; hexágono verde ligante orgánico (Baiyan Li y colaboradores).<sup>37</sup>

Una alternativa y estrategia empleada para lograr un alto grado de porosidad en los MOF es el tamaño del vértice (metal-clúster). El uso de vértices de mayor tamaño permite aumentar las dimensiones de los poros sin necesidad de utilizar grandes moléculas de enlace. El diseño se basa en la construcción de grandes vértices metal-orgánicos, en lugar de vértices de racimo-carboxilato de metal, y la vinculación periódica de estas grandes unidades de construcción con enlazadores orgánicos; este es el caso de las redes metal orgánicas conocidas como BioMOF-100, que presenta cavidades mesoporosas al utilizar adenina como componente en los vértices y que tiene un gran volumen de poro mayor respecto a algunos MOFs reportados en la literatura, el desarrollo de esta estrategia da lugar a grandes niveles de porosidad no alcanzados usando las estrategias de diseño MOF tradicionales.

BioMOF-100 es un material excepcionalmente poroso, presenta cavidades exclusivamente mesoporosas y que tiene el volumen de poros entre los más grandes reportados a la fecha ( $4.3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ), Una elevada área superficial ( $4,300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), y una baja densidad de cristal ( $0.302 \text{ g cm}^{-3}$ ). Está conformado por unidades tetraédricas, con dos ángulos de  $100.01^\circ$  y dos ángulos de  $130.73^\circ$ , que están distorsionados significativamente de los de un tetraedro perfecto (todos los ángulos  $109.5^\circ$ ). Por lo tanto, la estructura adopta una topología de LCS (liquid crystals) aumentada Figura 13. El BioMOF-100 no se interpenetran, un atributo estructural que naturalmente puede resultar en un alto grado de porosidad.<sup>36</sup> Como es el caso que tienen varias ventajas que los hacen útiles para funcionalizar los cationes de lantánidos

En primer lugar, los MOFs tienen estructuras bien definidas en las que puede incorporarse un gran número de sensibilizadores cromóforos y cationes de lantánidos (Figura 13).

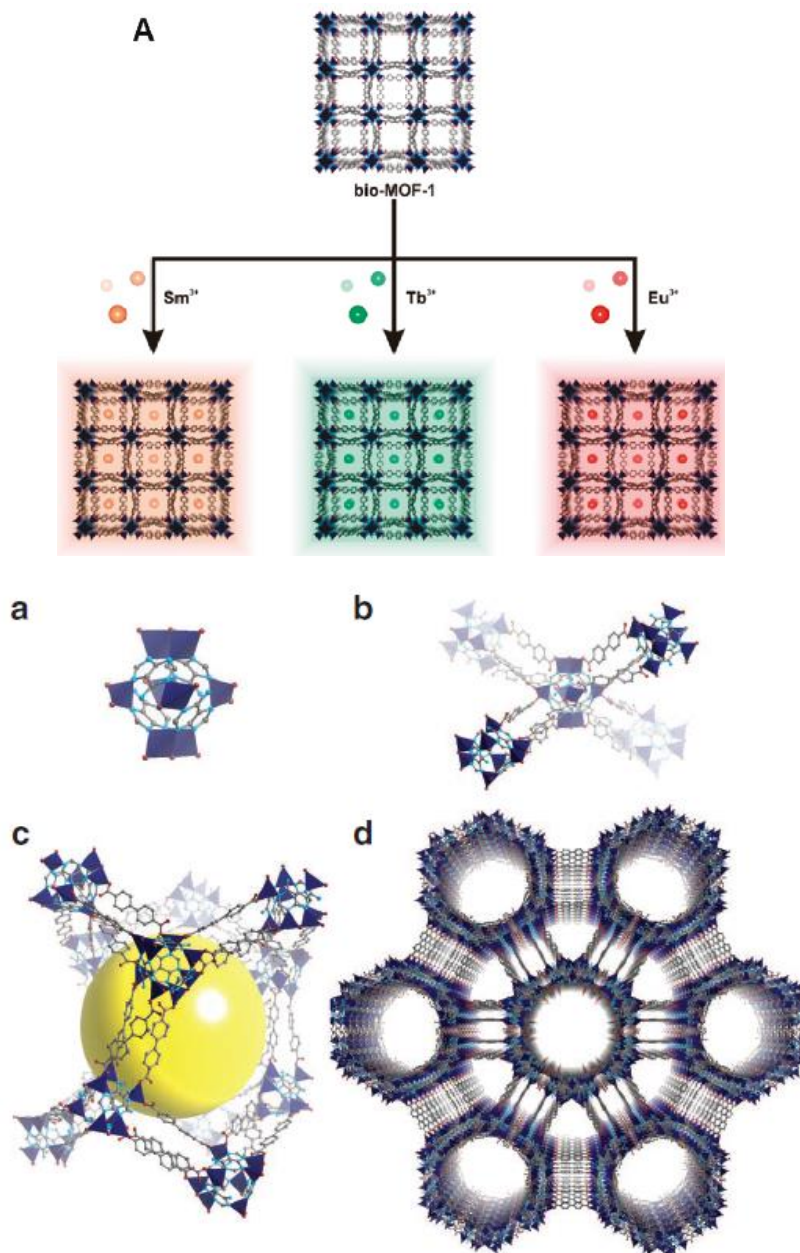


Figura 9 Estructura BioMOF-100 [Zn<sub>8</sub>(ad)<sub>4</sub>(BPDC)<sub>6</sub>O•2Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, 8DMF,11H<sub>2</sub>O]

## **8 JUSTIFICACIÓN.**

Es indispensable que los combustibles cumplan con los estándares establecidos en la normativa para minimizar el impacto ambiental, y así garantizar que las tecnologías en el control de contaminantes tengan un funcionamiento más eficiente. Una de las principales preocupaciones es la eliminación de compuestos de azufre de las gasolinas. Para esto se han desarrollado y empleado muchos enfoques tecnológicos, pero hasta ahora estas opciones tienen varias desventajas técnicas y económicas. Por lo que es necesario abrir la posibilidad a nuevas alternativas, como lo son las redes metal-orgánicas que debido a sus altas capacidades de sorción, flexibilidad estructural y estabilidades térmicas / químicas se vuelven candidatos ideales para su uso en la adsorción de contaminantes por ejemplo de combustibles. La Ley de Hidrocarburos, así como la NOM-016-CRE-2016 no establecen prohibición alguna para realizar investigación ambiental; en ese contexto, con la finalidad de promover y fomentar el desarrollo y uso de energías, tecnologías y combustibles alternativos.

## **9 HIPÓTESIS**

¿La incorporación de cationes de cobalto (II) a la red metal orgánica (MOF) ejercerá un efecto cooperativo para la adsorción de compuestos de azufre en un sistema acuoso al tener sitios con mayor contacto?

## **10 OBJETIVO GENERAL**

Recientes estudios con el objetivo acerca de estructuras redes metal orgánicas (MOF) con Cobalto como base que en bajas condiciones se vio mejorada su capacidad de almacenamiento, catálisis y reutilización.<sup>38</sup>

Por lo tanto el objetivo de este trabajo es sintetizar y caracterizar una red metal orgánica (MOF) y la inclusión de cationes de cobalto para estudiar las propiedades de adsorción de compuestos de azufre por efecto cooperativo entre la red y el ión cobalto.

Plantear un trabajo extensible a nuevas propuestas de compuestos con actividad de almacenamiento y catálisis de moléculas de azufre.

## **10.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

10.1.1 Sintetizar y caracterizar redes metal orgánicas con un tamaño de poro adecuado para poder llevar a cabo la inclusión de los cationes de Cobalto.

10.1.2 Incorporar los cationes de Cobalto dentro del MOF y caracterizar estos nuevos materiales por difracción de rayos X en polvos, Infrarrojo y microscopía de barrido electrónica SEM.

10.1.3 Probar la capacidad de absorción del sistema  $\text{Co}^{2+}$ @BioMOF 1 y  $\text{Co}^{2+}$ @BioMOF N.

## 11 METODOLOGÍA

A continuación se describe la metodología en breves pasos:

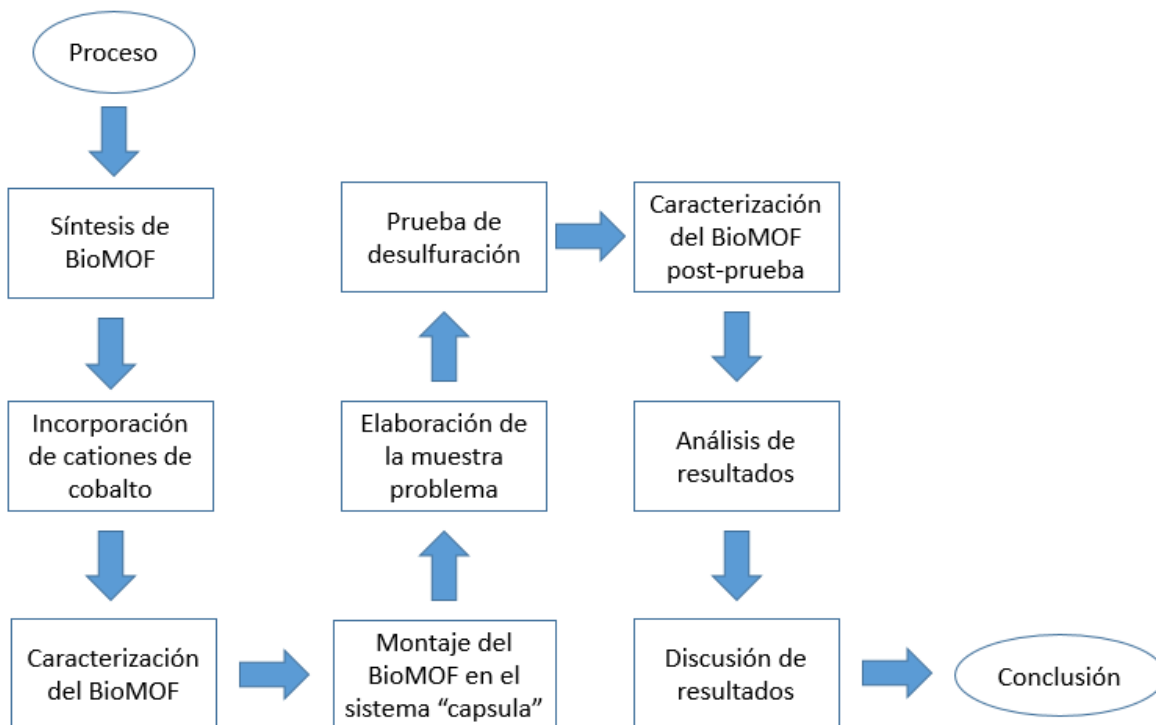


Figura 10 Diagrama de flujo de elaboración y estudios de adsorción de BioMOFs.

## 12 REACTIVOS.

Todos los productos químicos se adquirieron de Sigma-Aldrich Chemical Co. y se usaron sin previa purificación.

- Adenina
- Ácido 4,4 bifenil dicarboxílico
- Acetato de Zinc
- Dimetilformamida
- Cloruro de Zinc
- Ácido trimésico
- Formiato de sodio.
- Cloruro de cobalto
- Dibenzotiofeno

### **13 PREPARACIÓN DEL BioMOF.**

Ambos BioMOF se sintetizaron por un método solvotérmico a 125°C durante 24h, de acuerdo a la metodología reportada en la literatura.<sup>39</sup>

Para el BioMOF 1  $Zn_8(Ad)_4(BPDC)_6O \cdot 2(NH_2(CH_3)_2)^+$ , 8DMF, 11H<sub>2</sub>O se mezclaron 0.0189 g de adenina, 0.0605 g de ácido 4,4 bifenil dicarboxílico y 0.0821g de Acetato de Zinc, en 13.5 mL de dimetilformamida en un reactor a 125°C durante 24h.

Para el BioMOF N  $Zn_7(Ad)_4(BTC)_4(DMF)O \cdot 4DMA \cdot 3DMF \cdot 4H_2O$  se mezclaron 0.124 g de adenina, 0.1295 g de Cloruro de Zinc, 0.2185 g de ácido trimésico (btc) y 0.0679 g de Formiato de Sodio en 9mL dimetilformamida en un reactor a 125°C durante 24h.<sup>40</sup>

### **14 INCORPORACIÓN DE LOS IONES DE COBALTO.**

La incorporación del metal, se realizó mediante el proceso de incorporación directa de tal manera que la estructura sirva de intercambio o inclusión de los cationes de cobalto, para esto se preparó una solución 2 mM de CoCl<sub>2</sub> y se dejó en contacto con el BioMOF 1 y BioMOF N durante 24h observándose macroscópicamente un cambio de color a rosa debido a la naturaleza del BioMOF donde la red es aniónica que promovió la inclusión de los cationes de Cobalto.



## **15 CARACTERIZACIÓN**

### **15.1 EQUIPOS**

La parte de caracterización se realizó por microscopía óptica con un microscopio marca Leica modelo DM500, microscopía electrónica de barrido con un microscopio marca JEOL modelo JCM-600, difracción de rayos X marca Rigaku, IR en un equipo marca Shimadzu modelo IRTracer-100, espectrofotometro de uv-vis marca Shimadzu.

## 16 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Después de la síntesis de los compuestos BioMOF N y BioMOF1 como se indica en la parte experimental se realizó su caracterización, así también de los materiales después de la inclusión de los iones de cobalto.

### 16.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los compuestos fueron analizados de inicio por difracción de rayos X. La identificación de cristales a partir de difractogramas se basa en la posición de los planos que difractan al cumplir con la ley de Bragg (ecuación 1) y sus intensidades con el fin de confirmar que se tenga la fase cristalina correcta.

$$Ec1 \quad 2d_{hkl}\text{Sen}\theta=n\lambda$$

Los compuestos presentados en el primer difractograma (Figura 18), son BioMOF 1 (experimental), BioMOF 102 (simulado) debido a que presenta características isoreticulares con respecto al BioMOF 1, Co@BioMOF 1 (experimental con ion de  $\text{Co}^{2+}$ ) y en el segundo difractograma (Figura 19) son BioMOF N (superior experimental), BioMOF N (intermedio experimental), Co@BioMOF N (experimental con ion de  $\text{Co}^{2+}$ ).

En este trabajo se comparó el difractograma experimental contra el calculado a partir de los archivos CIF de ambas estructuras BioMOF 1, Co@BioMOF 1, BioMOF N, Co@BioMOF N. En ambos difractogramas de los BioMOF 1 y BioMOF N se observa que presentan buena cristalinidad y que la inclusión de los iones de  $\text{Co}^{2+}$  afecta su fase cristalina.

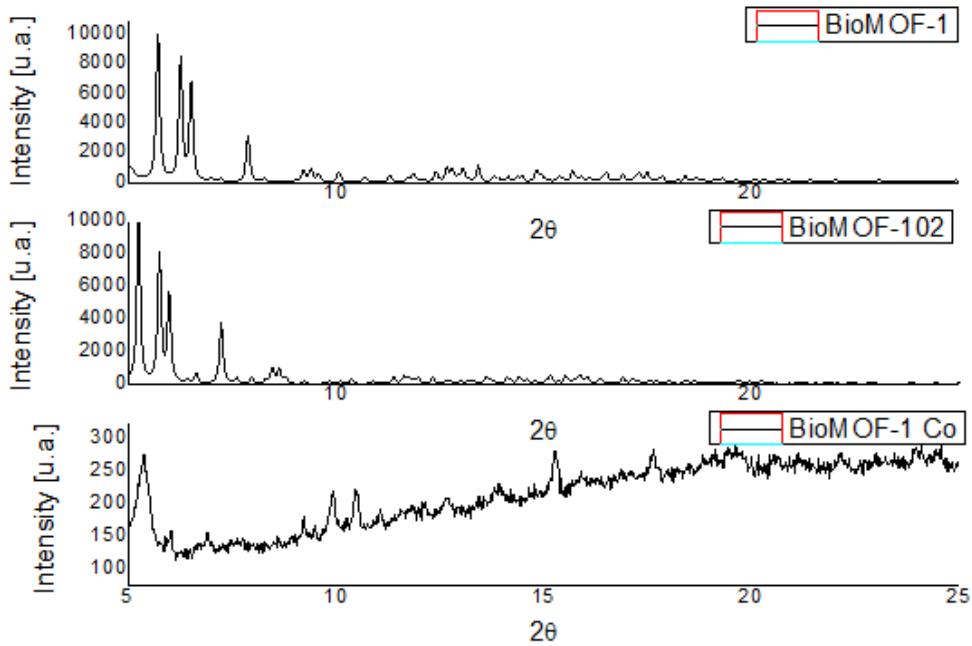


Figura 11. Difractograma de rayos X de polvos BioMOF 1 (experimental), BioMOF-102 (simulado), BioMOF 1 Co (experimental con ion de  $\text{Co}^{2+}$ )

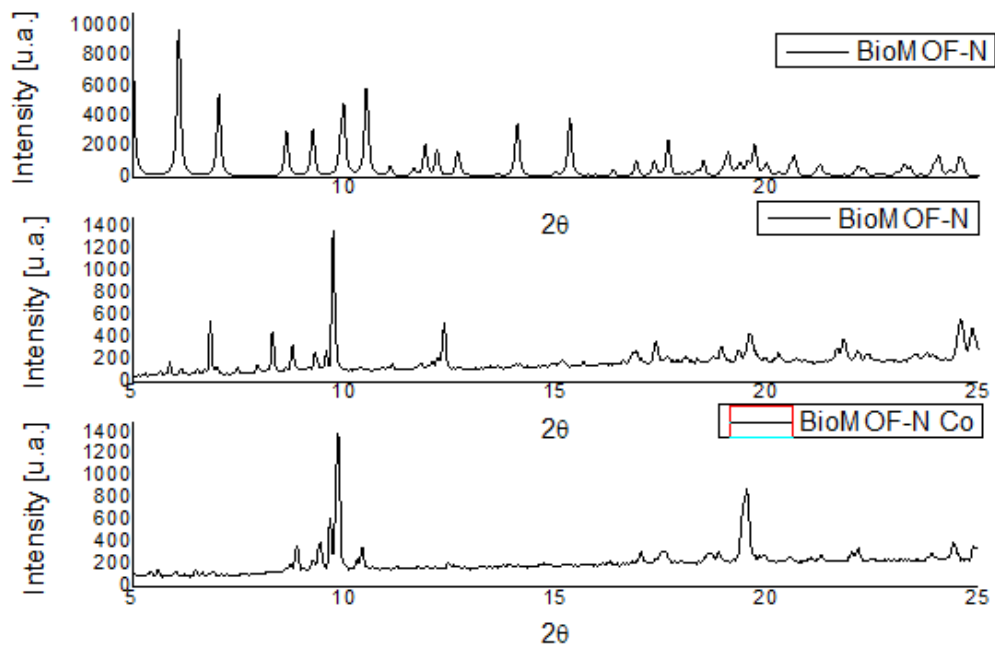


Figura 12. Difractograma de rayos X de polvos BioMOF N(superior simulado), BioMOF N(intermedio experimental), BioMOF N Co(experimental con ion de  $\text{Co}^{2+}$ )

## 16.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

La espectroscopia de infrarrojo, es una técnica analítica instrumental que permite conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto, ya que cada compuesto químico tiene asociado un espectro infrarrojo característico, donde los máximos de absorción corresponden a determinadas energías de vibración de los enlaces químicos presentes y en esta caso nos permite la identificación de los grupos funcionales que se presentan en los compuestos BioMOF 1 y BioMOF N.

El espectro de FT-IR del BioMOF 1 muestra tres señales que son características de los grupos funcionales del compuesto como se muestra en la siguiente imagen (Figura 13). La banda A representa los estiramientos de los enlaces C=O del ácido 4,4 bifenildicarboxílico que es el ligante empleado, es característica de los estiramientos de los enlaces N-H presentes en la adenina, la banda C corresponde a los estiramientos de enlaces de grupos aromáticos del ácido 4,4 bifenildicarboxílico.

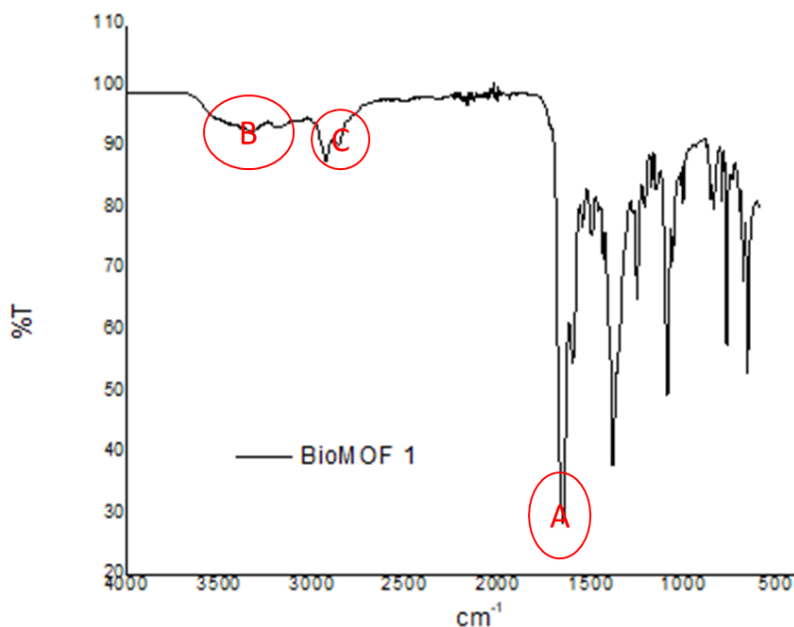


Figura 13. Espectro de IR BioMOF 1: (A) corresponde a las vibraciones de los enlaces C=O del ligante, (B) a los enlaces de N-H de Adenina, (C) a los enlaces del anillo aromático del ligante.

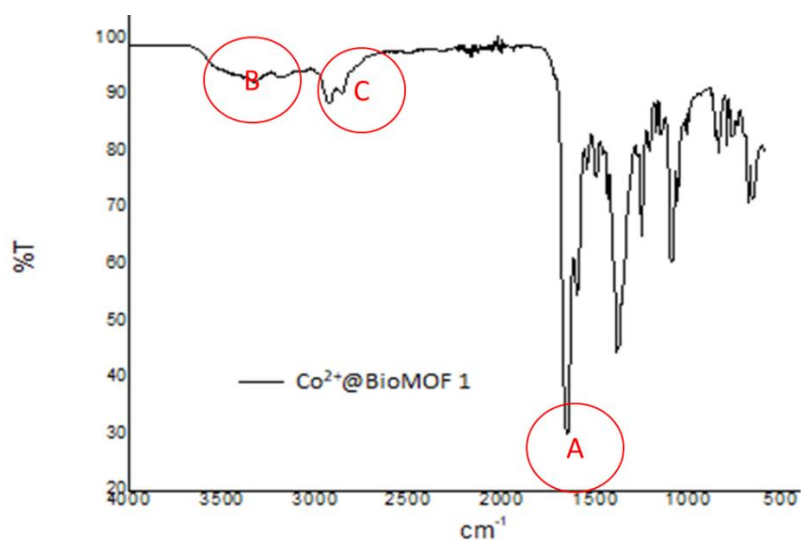


Figura 14. Espectro IR  $\text{Co}^{2+}$ @BioMOF 1: (A) corresponde a las vibraciones de los enlaces C=O del ligante, (B) a los enlaces de N-H de Adenina, (C) a los enlaces del anillo aromático del ligante.

El espectro de FT-IR del BioMOF N muestra tres bandas que son características de los grupos funcionales del compuesto como se muestra en la siguiente imagen (Figura 15); la banda A representa los estiramientos de los enlaces C=O del ácido trimésico, la banda B es característica de los estiramientos de los enlaces N-H presentes en la adenina, las bandas de la zona C corresponden a los estiramientos de enlaces de grupos aromáticos presentes.

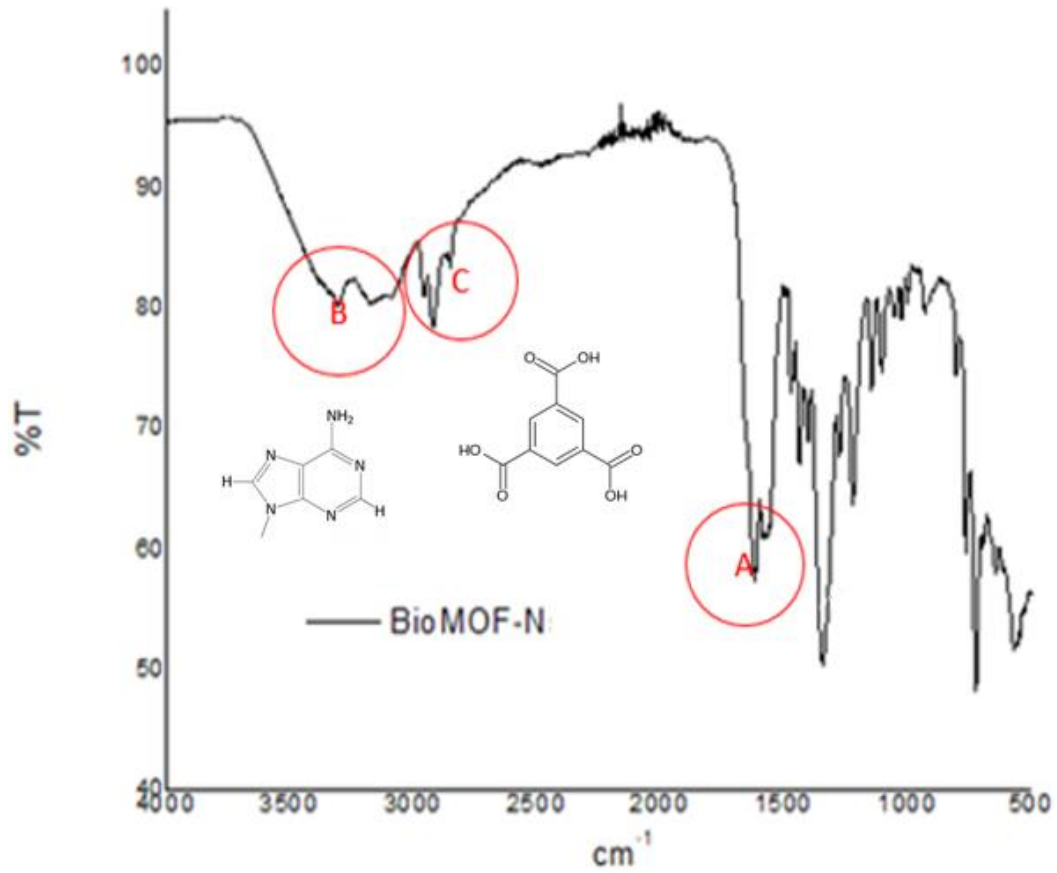


Figura 15. Espectro de IR **BioMOF-N**: (A) Corresponde a las vibraciones de los enlaces C=O del ligante orgánico ácido trimésico, (B) corresponde a los enlaces N-H de la Adenina, (C) corresponde a los enlaces del anillo aromático de del ácido trimésico.

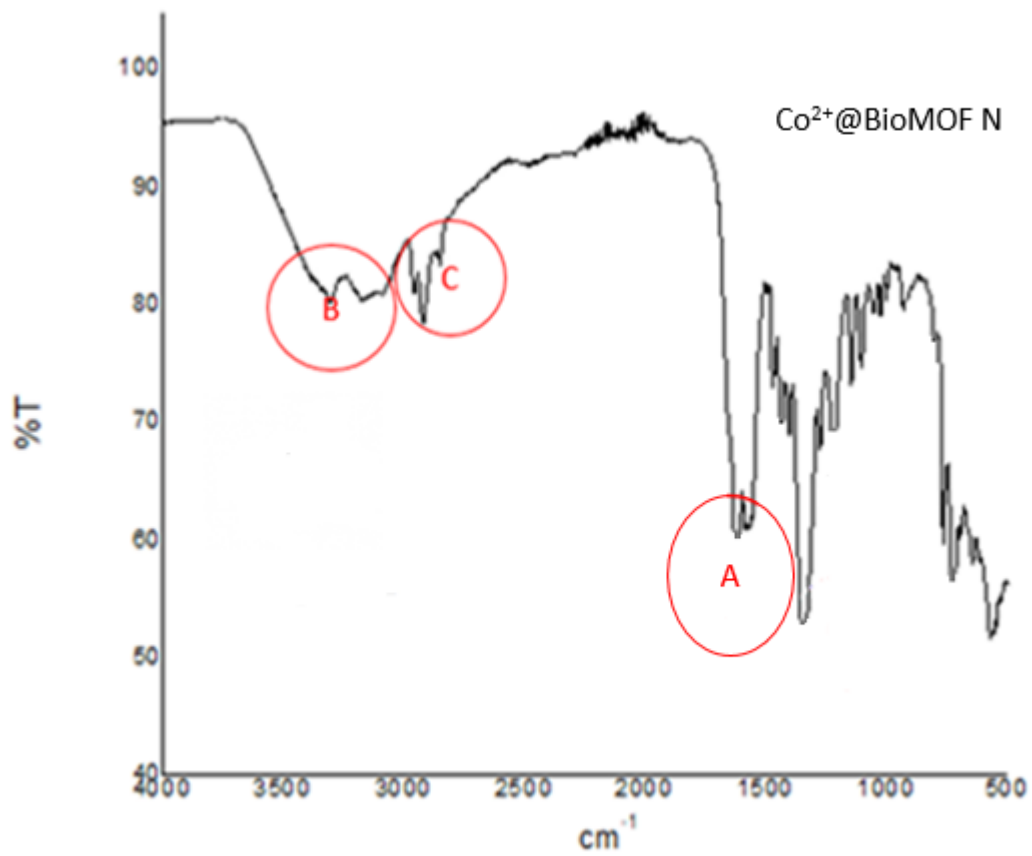


Figura 16. Espectro de IR  $\text{Co}^{2+}@\text{BioMOF N}$ : (A) Corresponde a las vibraciones de los enlaces C=O del ligante orgánico ácido trimésico, (B) corresponde a los enlaces N-H de la Adenina, (C) corresponde a los enlaces del anillo aromático de del ácido trimésico.

### 16.3 SEM y EDS

Se estudió la morfología y tamaño de los cristales por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en Inglés) y de igual manera se realizó un mapeo elemental (EDS, por sus siglas en Inglés) para con ello analizar la distribución de cada uno de los elementos en el compuesto y poder así corroborar posteriormente la inclusión de los cationes de Cobalto.

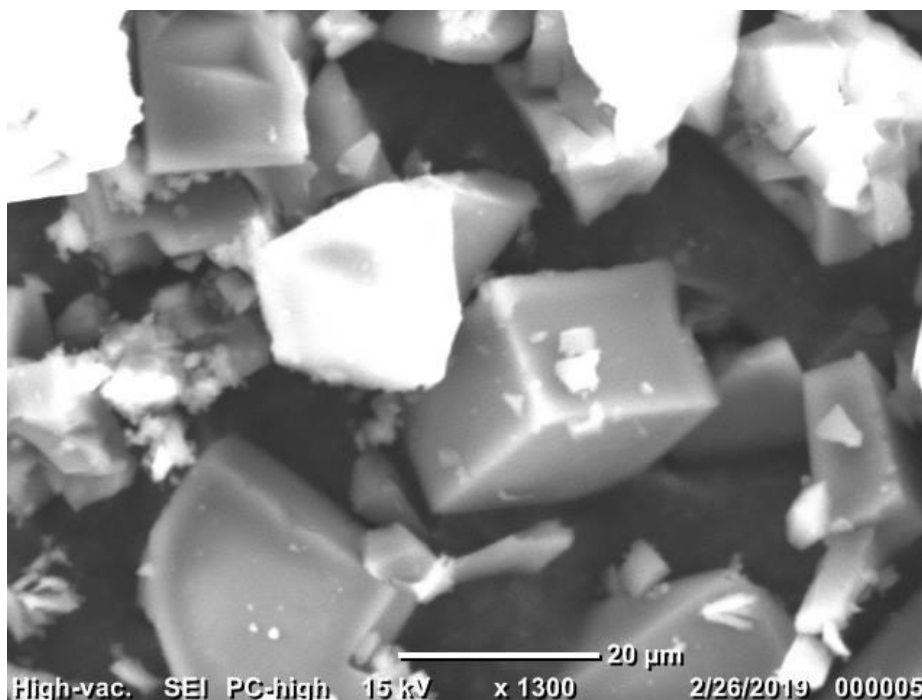


Figura 17 Micrografía BioMOF1  $\text{Zn}_8(\text{Ad})_4(\text{BPDC})_6\text{O} \cdot 2(\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2)^+$ , 8DMF, 11H<sub>2</sub>O

Los cristales de BioMOF 1 presentaron una morfología cúbica con caras lisas y algunos de forma rectangular, esto nos indica que los cristales pueden tener un buen área de contacto. La caracterización por EDS se realizó para contar con un mapeo elemental inicial y conocer la distribución de los elementos en los cristales de BioMOF 1  $\text{Zn}_8(\text{Ad})_4(\text{BPDC})_6\text{O} \cdot 2(\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2)^+$  · 8DMF, 11H<sub>2</sub>O



La distribución de los elementos carbono, nitrógeno, oxígeno y zinc es de forma homogénea a lo largo de los cristales del compuesto, con los siguientes porcentajes: Carbono 62.63%, Nitrógeno 4.65, Oxígeno 5.48% y Zinc 28.24% (Figura 18).

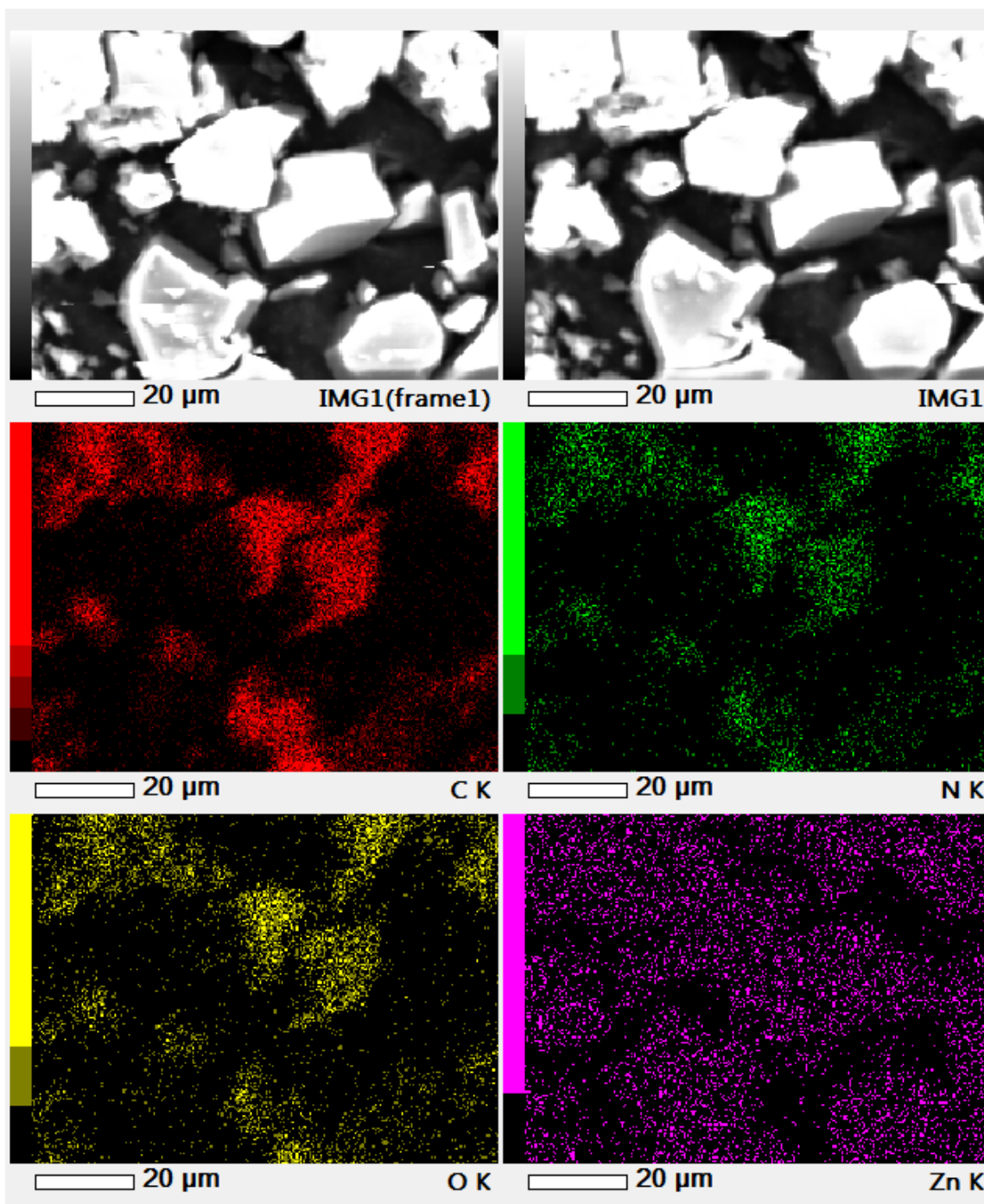


Figura 18 EDS de cristales de BioMOF 1

Posteriormente se continuó con la incorporación de iones de cobalto en los cristales de BioMOF 1 y se realizó un nuevo análisis SEM y EDS para ver la nueva distribución de los elementos después de la incorporación de los iones de Cobalto (Figura 19).

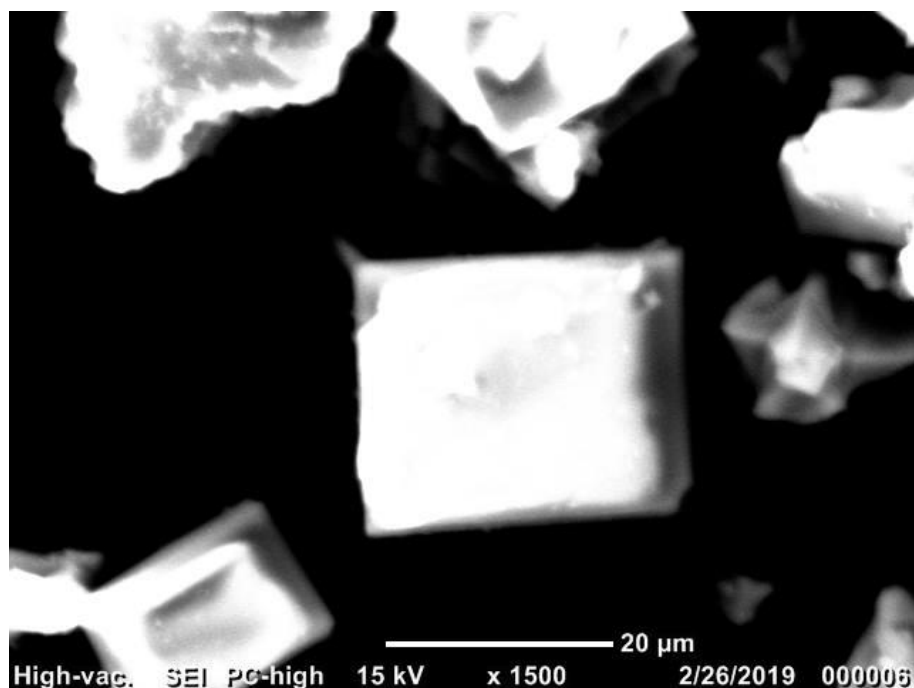


Figura 19 Micrografía  $\text{Co}^{2+}$ @BioMOF 1

Los cristales del nuevo compuesto  $\text{Co}^{2+}$ @BioMOF-1, presentan una morfología cúbica con caras lisas y algunos de forma rectangular como antes de la inclusión, en el mapeo elemental (Figura 20), se observa la siguiente distribución elemental: Zinc 18.68%, Carbono un 56.1%, Nitrógeno 6%, Oxígeno 9.52% y ahora se nota la presencia de Cobalto 9.69%, cabe mencionar que, en donde se nota una diferencia es en la disminución en el porcentaje de Zinc con respecto al BioMOF 1.

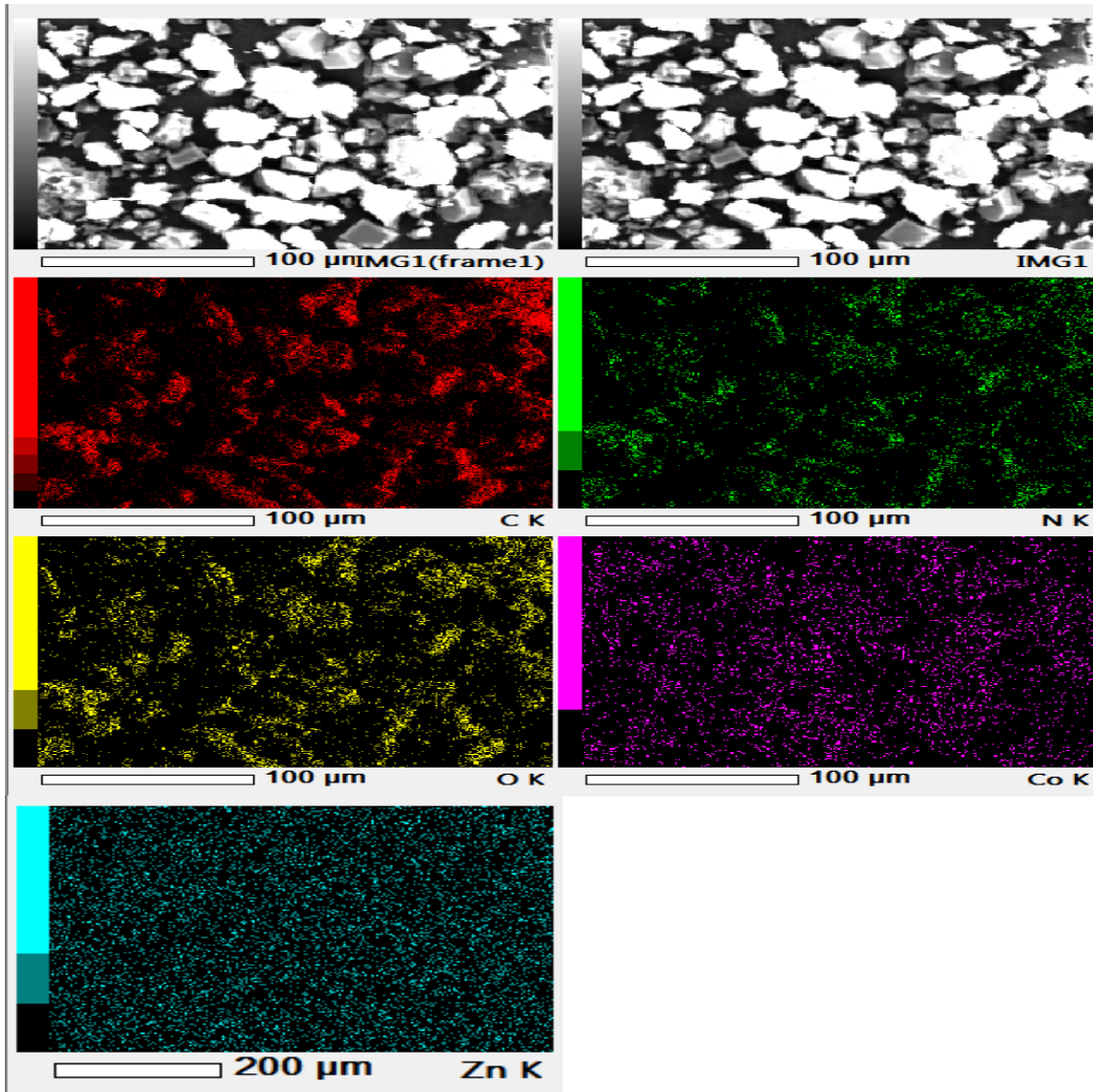


Figura 20 EDS de cristales  $\text{Co}^{2+}$ @BioMOF 1

Los cristales de  $\text{Co}^{2+}$ @BioMOF-1 mantuvieron su integridad física después de la inclusión de los cationes de Cobalto lo que puede ser considerado como una buena propiedad y nos podría proyectar a su vida de uso.

Con la misma metodología realizada al BioMOF 1 se procedió con el análisis de microscopía electrónica de barrido y mapeo elemental para el por nosotros denominado como: BioMOF-N con fórmula  $\text{Zn}_7(\text{Ad})_4(\text{BTC})_4(\text{DMF})\text{O}\cdot 4\text{DMA}\cdot 3\text{DMF}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

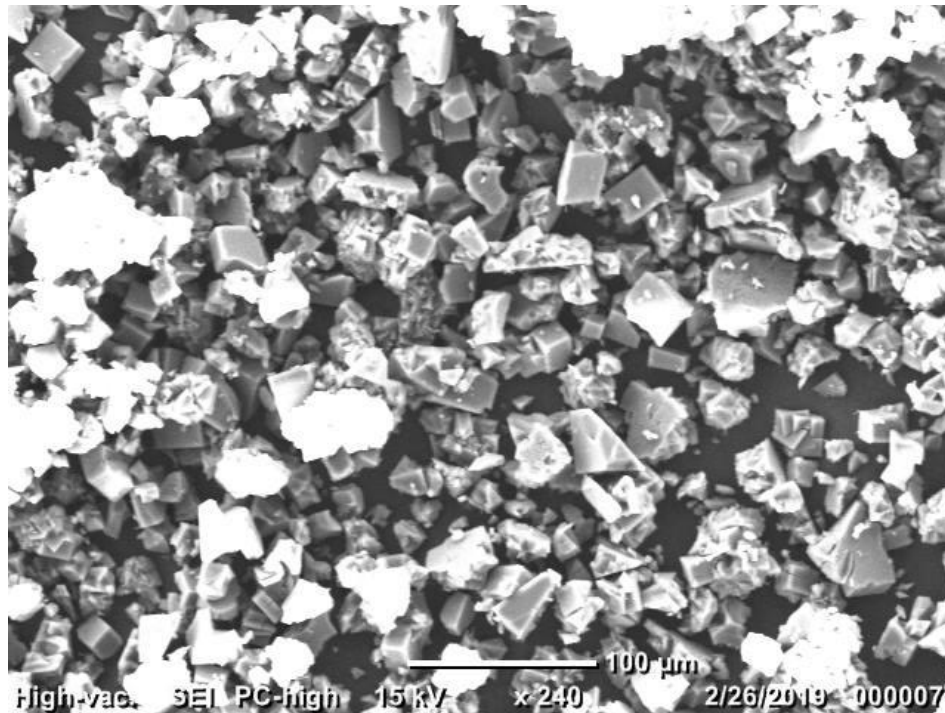


Figura 21 BioMOF N.  $Zn_7(Ad)_4(BTC)_4(DMF)O \cdot 4DMA \cdot 3DMF \cdot 4H_2O$ .

Se obtuvieron cristales con morfología irregular pero la mayoría presentó una cara lisa, (Figura 21). El mapeo elemental (Figura 22) mostró una distribución homogénea que corresponde con la morfología de los cristales. Una distribución de Carbono 44.86%, Nitrógeno 3.64%, Oxígeno 5.43% y Zinc 46.07%.

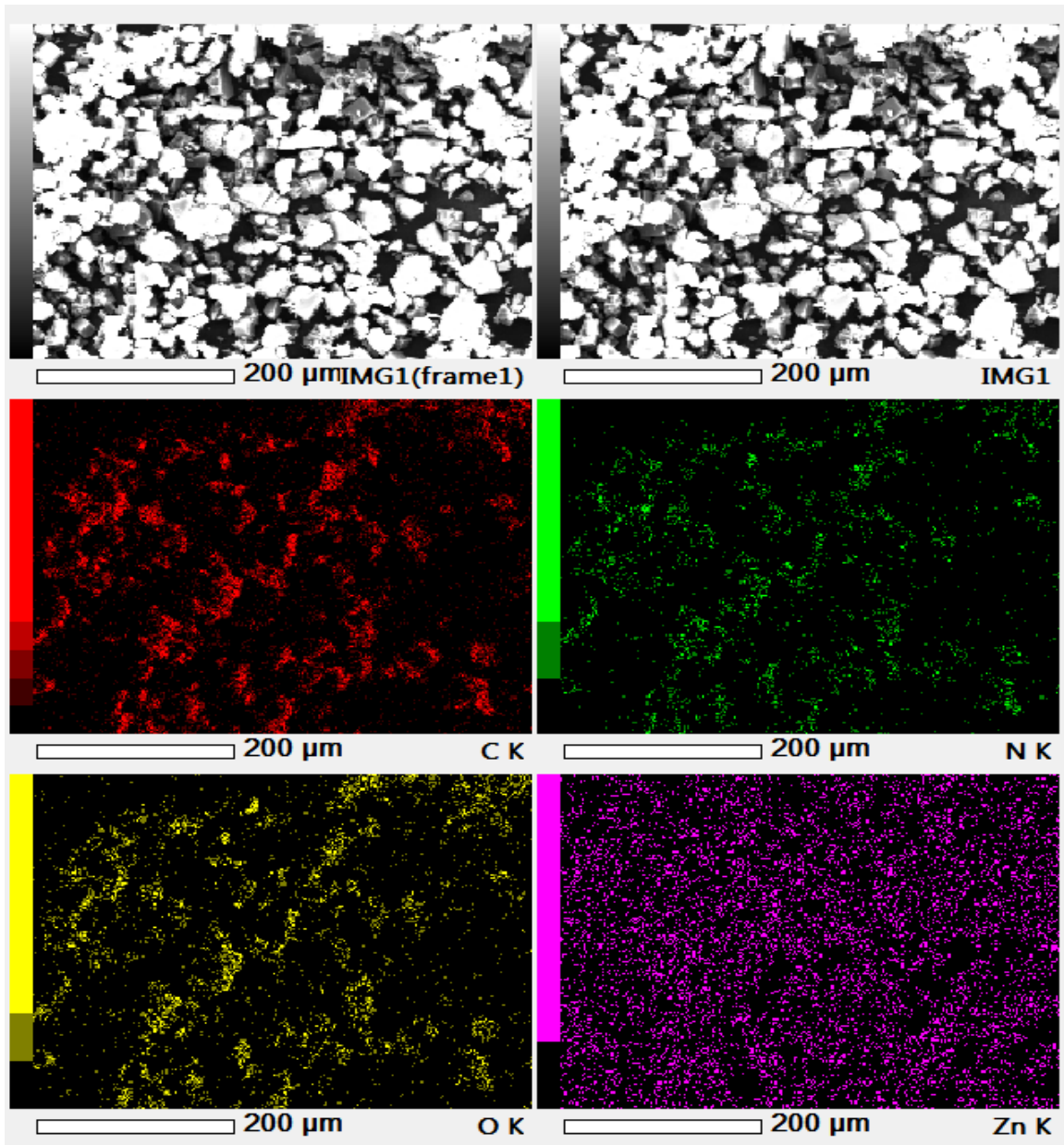


Figura 22 EDS de cristales BioMOF N

La inclusión de los cationes de cobalto en el BioMOF hace que cambie la morfología de los cristales, que como se observa son cristales irregulares (Figura 28), por lo que la capacidad de adsorción será diferente.

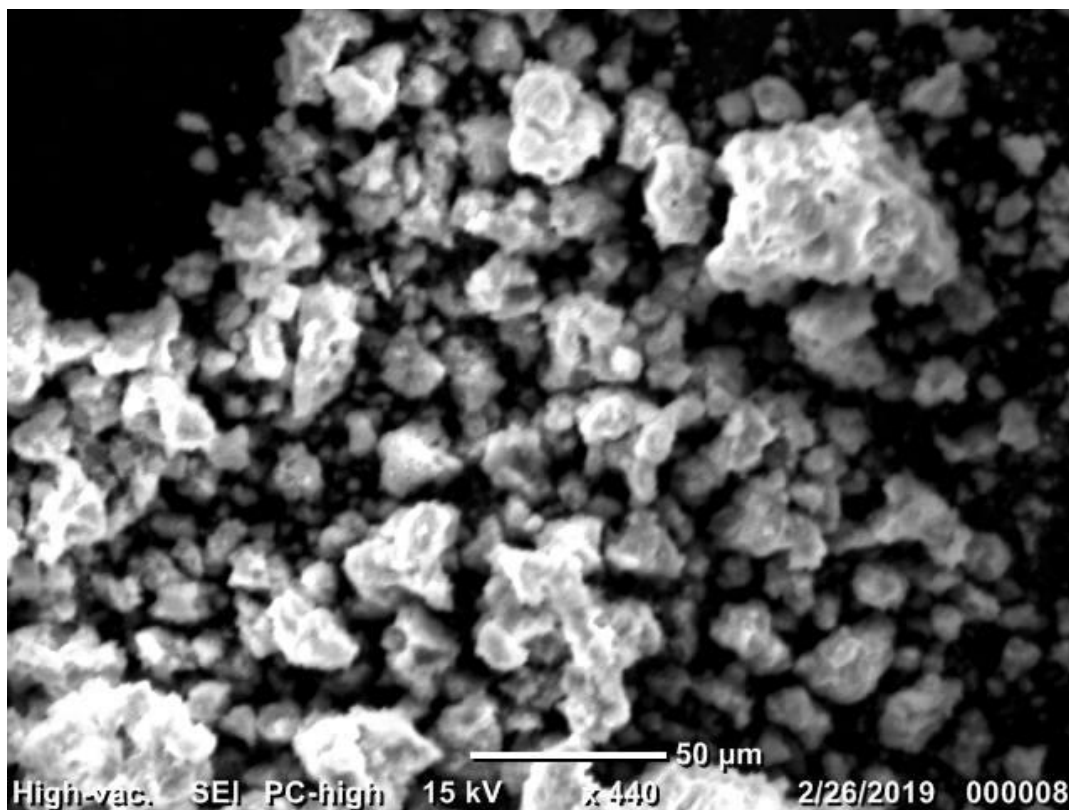


Figura 23 Micrografía Co<sup>2+</sup>BioMOF N

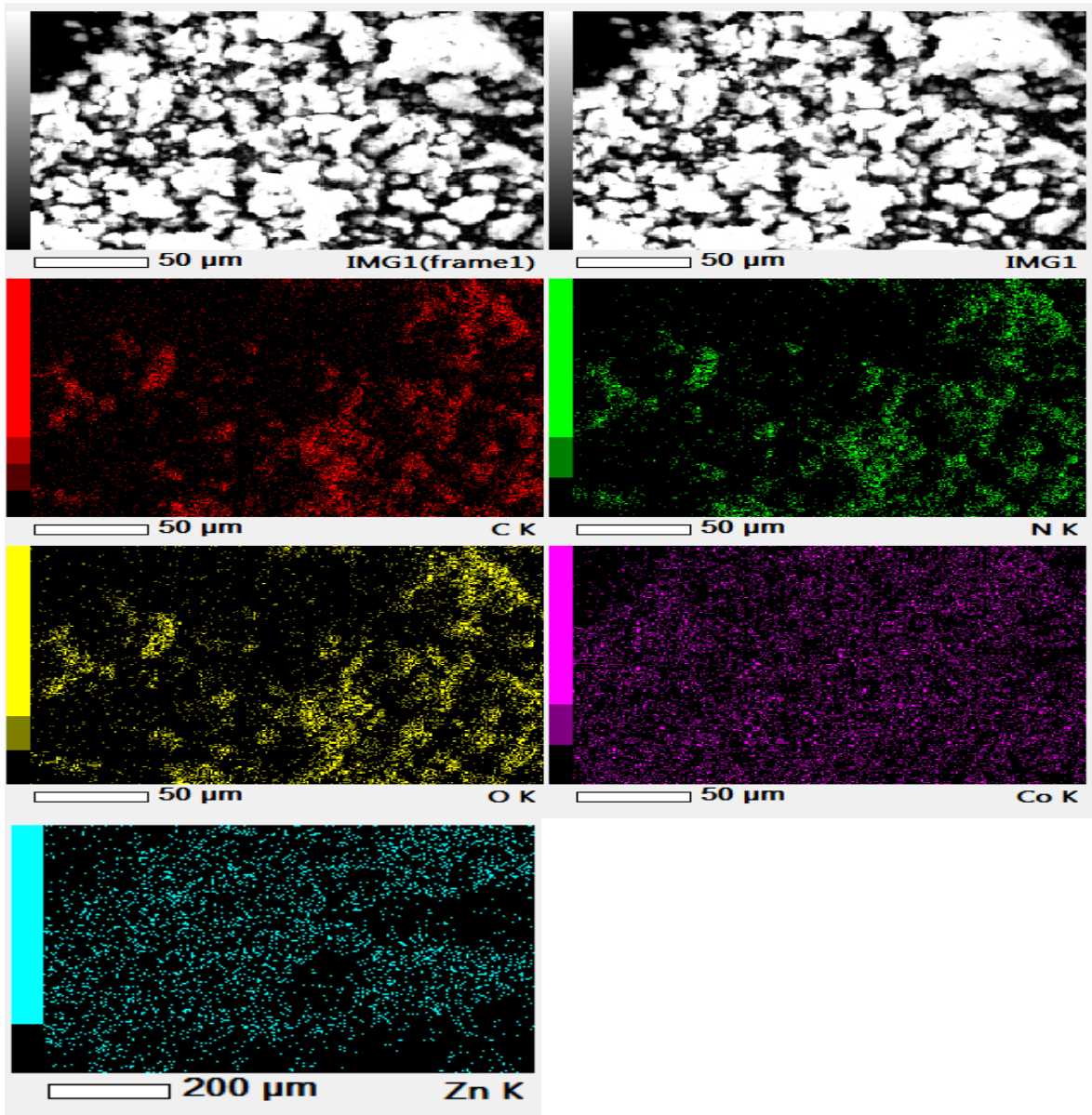


Figura 24 EDS de cristales  $\text{Co}^{2+}$ @BioMOF N

El porcentaje de cobalto 17.64% incluido en el  $\text{Co}^{2+}$ @BioMOF N (figura 24) fue mayor en comparación del  $\text{Co}^{2+}$ @BioMOF 1 (figura 20), y tiene una diferente distribución sobre los cristales, como se muestra en la figuras ambos MOFs  $\text{Co}^{2+}$ @BioMOF N y  $\text{Co}^{2+}$ @BioMOF1 muestran disminución en porcentaje de Zinc.

## 17 PRUEBAS DE DESULFURACIÓN.

Para probar la capacidad de adsorción de azufre se preparó una mezcla de heptano con dibenzotiofeno (DBT) en la cual fueron sumergidos los cristales de BioMOF 1 y BioMOF N los respectivos espectros de IR se muestran en las Figs. 26-27 así como los sistemas  $\text{Co}^{2+}$ @BioMOF 1 y  $\text{Co}^{2+}$ @BioMOF N, estos fueron montados en una cápsula (figura 25), con el fin de facilitar su manejo, los experimentos de adsorción se llevaron a cabo a 30° C por dos horas.



Figura 25 Fotografía de capsula experimental donde se montaron BioMOF 1, BioMOF N,  $\text{Co}^{2+}$ @BioMOF 1 y  $\text{Co}^{2+}$ @BioMOF N



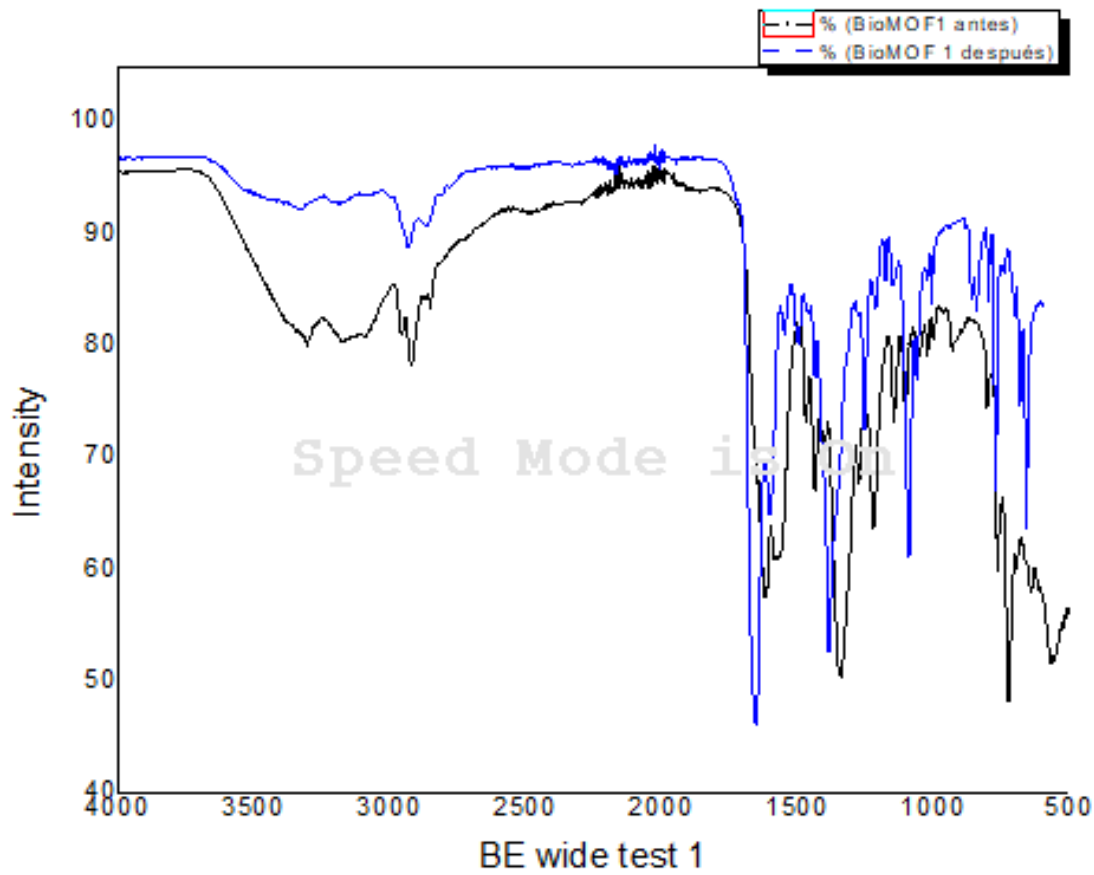


Figura 26 Espectro de IR BioMOF 1 antes y después de prueba de desulfuración.

Después de las pruebas de adsorción de Azufre se realizó de nuevo una caracterización para los cristales de los compuestos  $\text{Co}^{2+}@\text{BioMOF 1}$  y  $\text{Co}^{2+}@\text{BioMOF N}$  (figura 30).checa la numeración

En IR (fig. 26-27) se observó, que además de las bandas características de los compuestos  $\text{Co}^{2+}@\text{BioMOF 1}$  y  $\text{Co}^{2+}@\text{BioMOF N}$ , ahora se tenía la presencia de señales a  $701 \text{ cm}^{-1}$  las cuales pueden ser atribuidas a estiramientos de enlace provenientes del DBT C-S y C=S  $1100\text{-}1250 \text{ cm}^{-1}$  lo que nos indica que los compuestos  $\text{Co}^{2+}@\text{BioMOF 1}$  y  $\text{Co}^{2+}@\text{BioMOF N}$ , además de adsorber el DBT lo hayan oxidado el DBT.

En ambos casos, para el  $\text{Co}^{2+}$ @BioMOF 1 y  $\text{Co}^{2+}$ @BioMOF N, en los espectros de IR se observa la presencia de las bandas que corresponden a los estiramientos de enlaces S-C, como ya se mencionó. Los espectros se compararon con algunos trabajos ya reportados sobre la actividad de adsorción de Azufre en MOFs como se observa en la Figura 27.

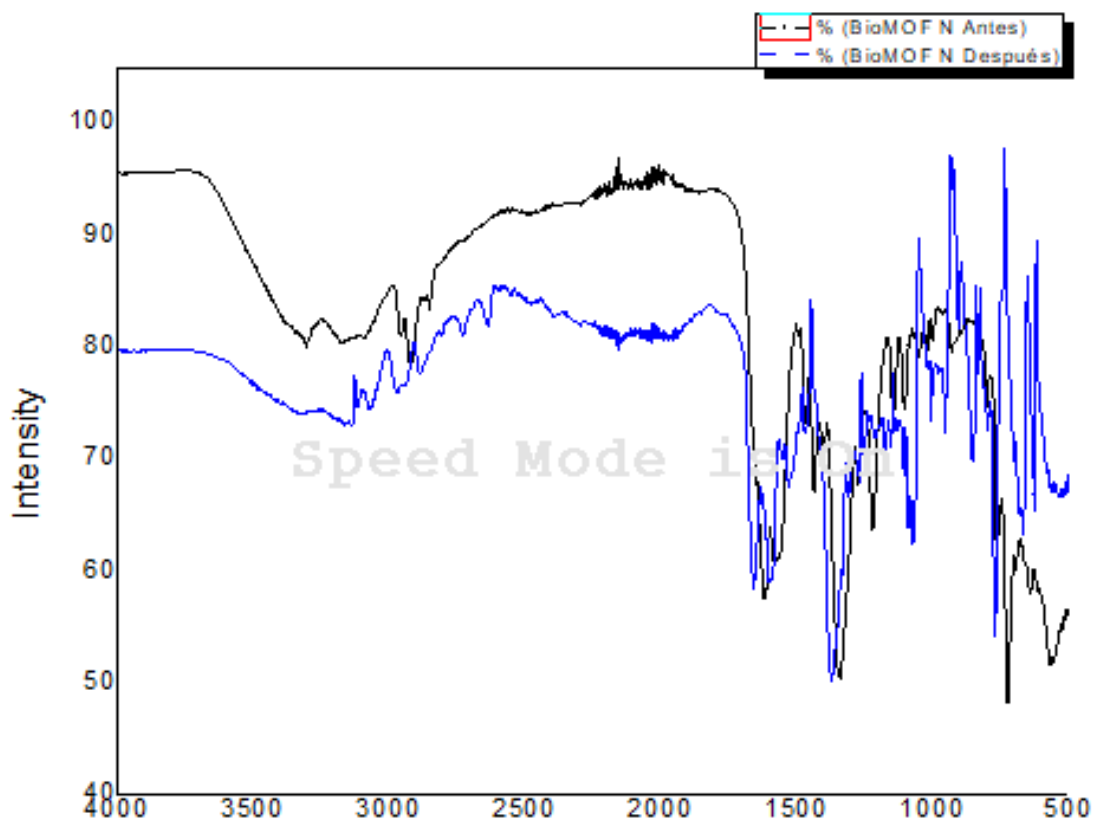


Figura 27 Espectro IR de  $\text{Co}^{2+}$ @BioMOF N despues de prueba de desulfuración.

## 18 SEM Y EDS POST PRUEBAS DE DESULFURACIÓN.

El mapeo elemental se realizó respectivamente a los compuestos BioMOF 1,  $\text{Co}^{2+}$ @BioMOF 1, BioMOF N y  $\text{Co}^{2+}$ @BioMOF N (Figuras 28-31) con lo que de acuerdo a esto se detectó la presencia de Azufre en el mapeo elemental, con porcentajes similares entre ellos, comprobando así su capacidad de adsorción, lo que los propone como buenos candidatos para desulfuración.

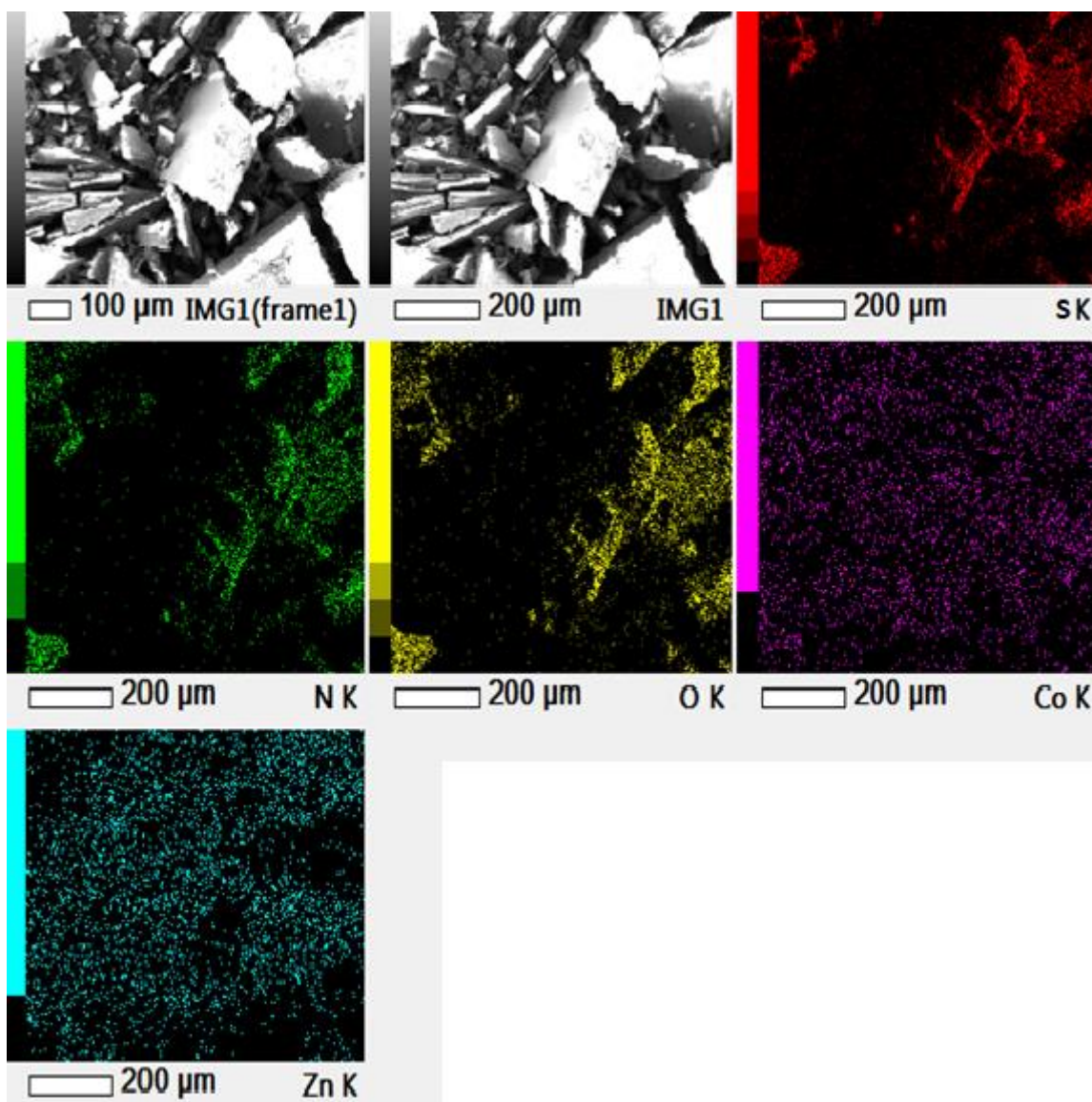


Figura 28 EDS de cristales BioMOF 1 después de prueba de absorción.

Para los compuestos  $\text{Co}^{2+}@$ BioMOF 1 y  $\text{Co}^{2+}@$ BioMOF N, dados los resultados de la caracterización de IR en el mapeo elemental, se hizo una correlación de los mapas de los elementos Azufre y Oxígeno para poder corroborar una oxidación del compuesto DBT.

En la siguiente imagen (Figura 29) el mapeo elemental se realizó al compuesto con un porcentaje de adsorción de Azufre de 0.13%.

Los cristales del BioMOF 1 después de la prueba de adsorción presentan una deformación que podría definirse como una pérdida de su integridad, lo que podría explicar el bajo porcentaje de Azufre presente en los cristales.

A diferencia de los cristales del BioMOF 1, los del  $\text{Co}^{2+}@$ BioMOF 1, en su mapeo elemental arrojaron un mayor porcentaje de azufre (de 0.62%) por que se cree que la adsorción es mayor que en los otros compuestos como se observa en la Figura 29.

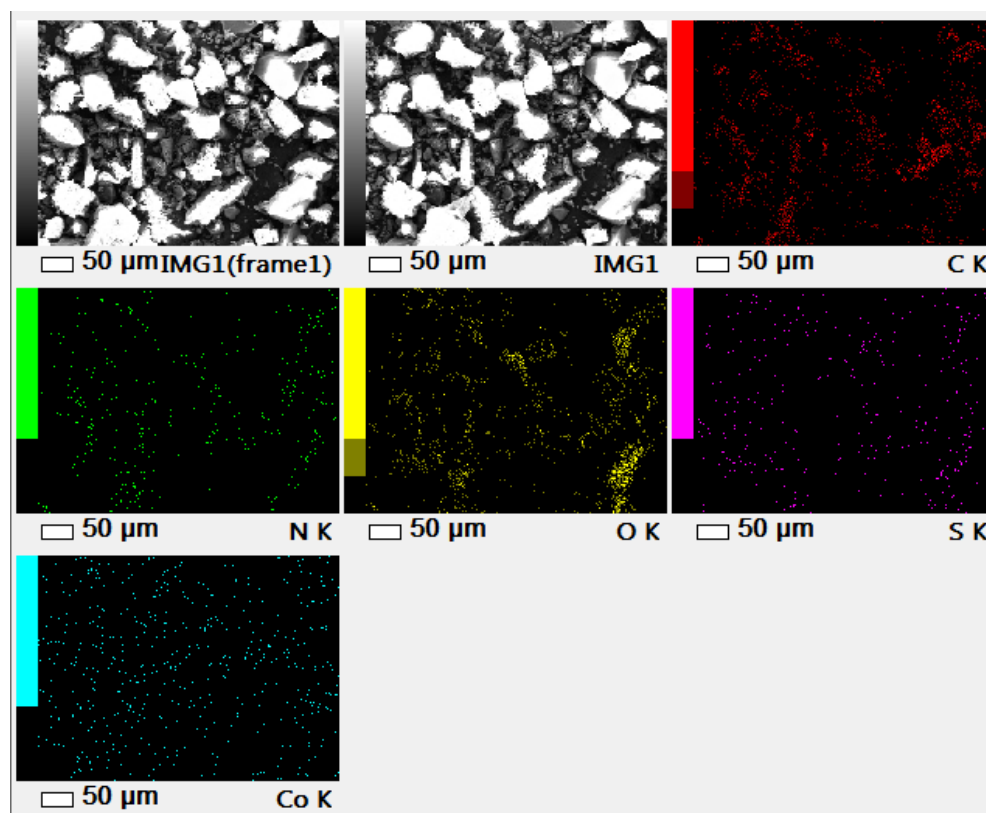


Figura 29 EDS de cristales  $\text{Co}^{2+}@$ BioMOF1

Los cristales de  $\text{Co}^{2+}$ @BioMOF 1 después de la prueba de adsorción tienen un porcentaje de adsorción de 2.10% y presentan una mejor distribución de Azufre a diferencia del BioMOF 1 después de la prueba, como se observa en la siguiente figura 30.

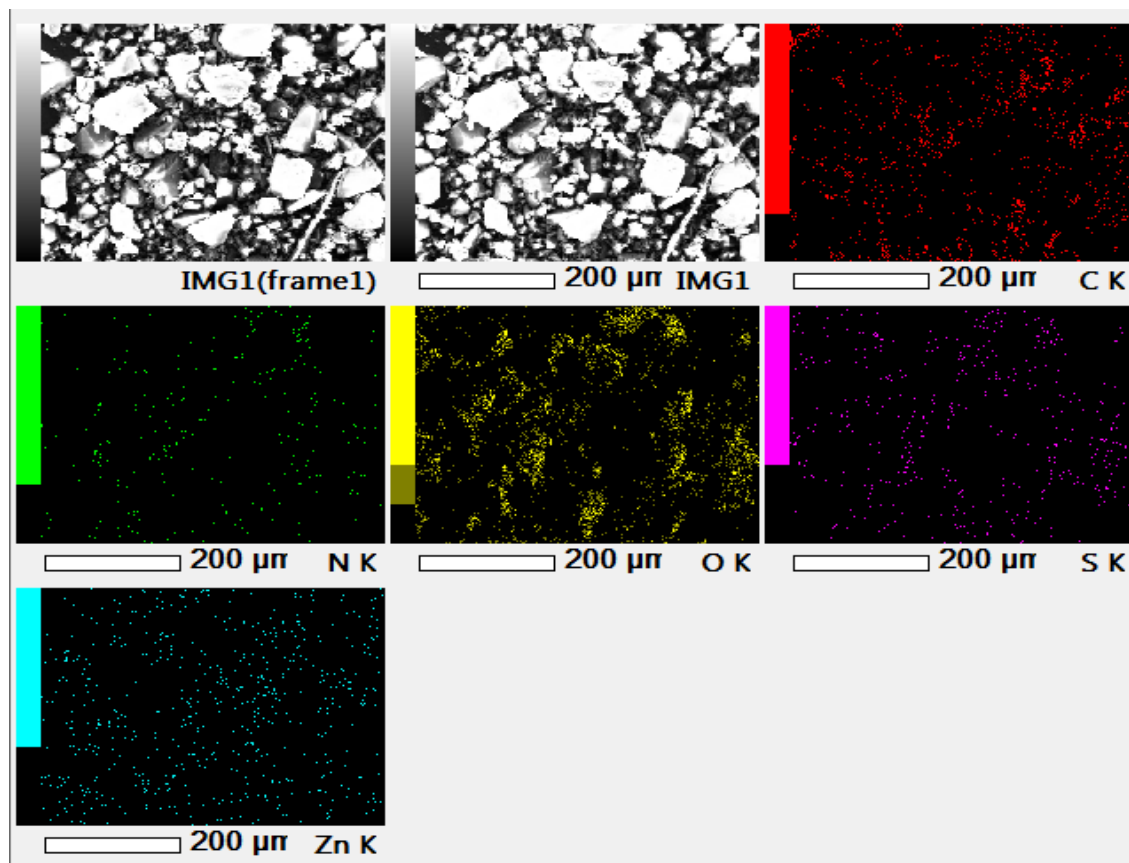


Figura 30 EDS de cristales BioMOFN

El BioMOF N a pesar de presentar una buena distribución después de la prueba de adsorción tiene un porcentaje bajo, de igual manera que al BioMOF N mantuvo su integridad ante la prueba de desulfuración.

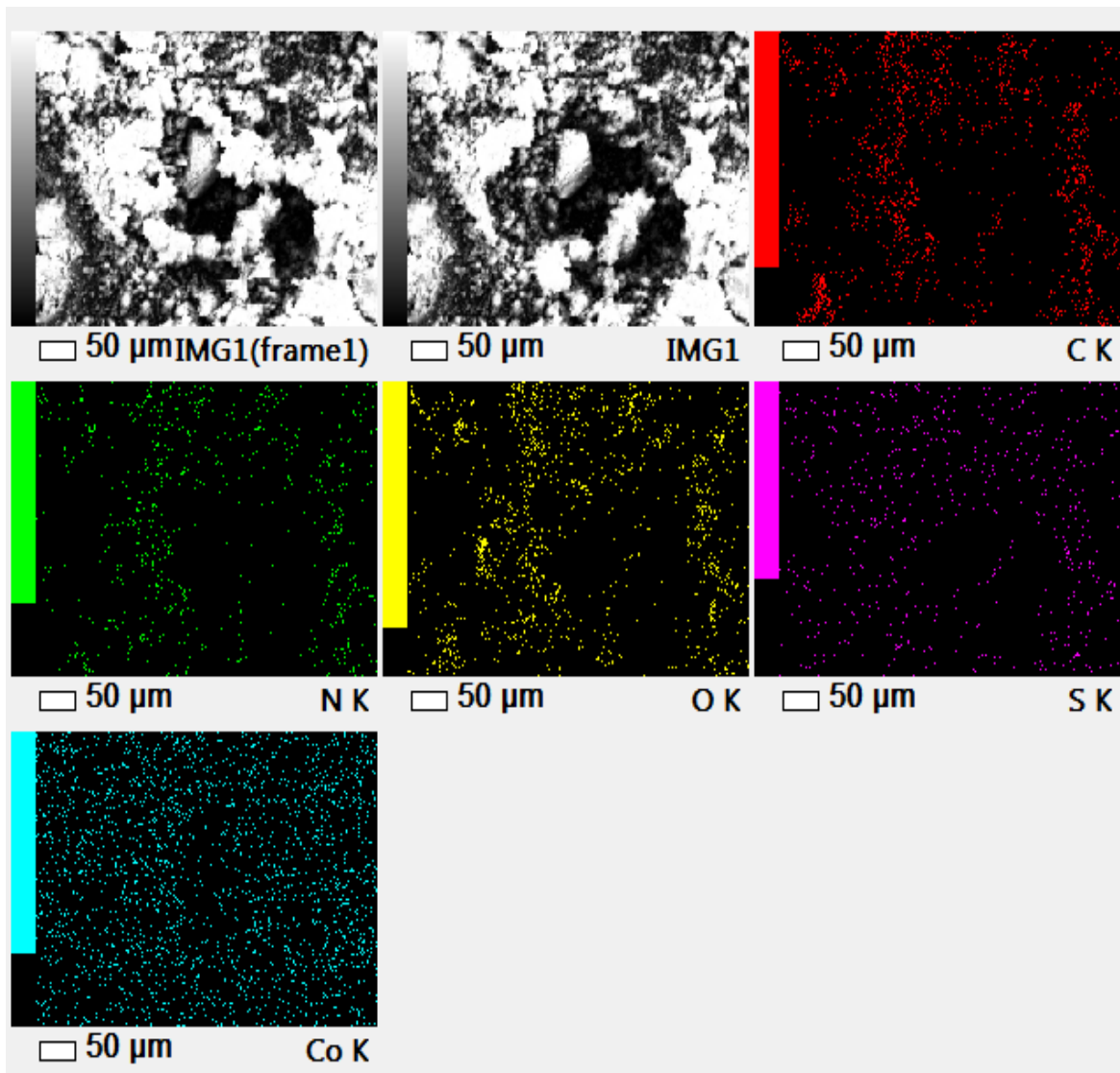


Figura 31 EDS de cristales  $\text{Co}^{2+}$ @BioMOFN

## 19 CÁLCULOS PARA LA CONCENTRACIÓN DE AZUFRE

Para los cálculos de la concentración de azufre se utilizó la siguiente ecuación

$$\text{Ec. 2 DBT removal (\%)} = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} * 100^{38}$$

Donde  $A_0$  es la concentración de Azufre inicial,  $A_t$  concentración de Azufre.

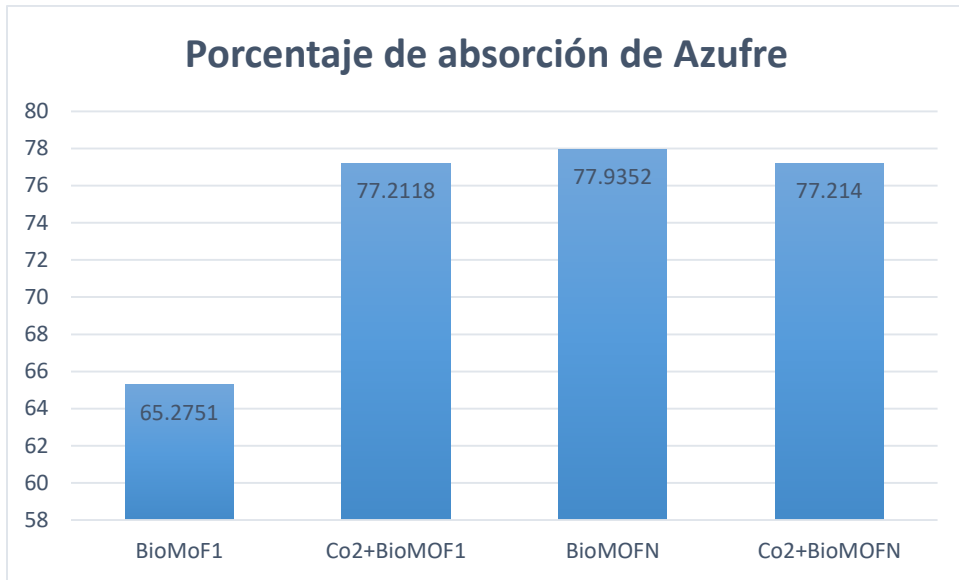
Como se había mencionado, se parte de una concentración de 241.66mg/L (tabla 5) cuadro amarillo, de la cual hicimos 4 diluciones de 50  $\mu$ L, 100  $\mu$ L, 150  $\mu$ L y 200  $\mu$ L, se realizaron los cálculos para las concentraciones reales en cada punto de dilución que se hicieron que serían las concentraciones iniciales, despues del experimento se calcularon las concentraciones finales con cada con respecto a cada uno de los BioMOFs y su respectiva dilución.

Tabla 5 Resultados

241.66mg/L S			Co <sup>2+</sup> @Bmof1	BmofN	Co <sup>2+</sup> BmofN
Diluciones $\mu$ L	Concentración real S (mg/L)	Bmof1 (mg/L)	mg/L	mg/L	mg/L
50	1.2083	0.7692 3077	0.75174825	0.874125 87	0.8916083 9
100	2.4166	1.0489 5105	0.78671329	0.944055 94	0.9440559 4
150	3.6249	1.3636 3636	0.94405594	0.979020 98	1.0314685 3
200	4.8332	1.6783 2168	1.1013986	1.066433 57	1.1014186

Tabla 6 Porcentaje de adsorción de los BioMOFs

Porcentaje de absorción de Azufre en el modelo de 200 $\mu$ L	
Sistema	%
BioMoF1	65.2751
Co <sup>2+</sup> BioMOF1	77.2118
BioMOFN	77.9352
Co <sup>2+</sup> BioMOFN	77.2140



Figrua 32 Gráfica de Porcentaje de resultados



Los factores y problemas asociados con el uso de MOFs para el tratamiento de compuestos de azufre. Así como discutir los mecanismos de adsorción basados en propiedades físicas (por ejemplo, área de superficie y volumen de poros) y químicas (por ejemplo, el colapso de la estructura y el cambio de color) antes y después de la captura de compuestos de azufre.

El proceso de adsorción en materiales porosos se produce a través de interacciones entre el MOF y los analitos invitados. A este respecto, la interacción del material adsorbente con los analitos desempeña un papel vital para lograr su máxima capacidad de captura, así como la reutilización.

Otros términos a considerar para procesos de adsorción en MOF específicamente hablando en propiedades de estructura son flexibilidad (1) e interacciones  $\pi$ - $\pi$  (2). (1) Es el caso de las series MOF NOTT-202, es un material adsorbente con una estructura de red doblemente interpenetrada en la que tiene una ocupación de aproximadamente el 75% debido a los requisitos estéricos conflictivos de los ligandos que conducen a defectos en la estructura.<sup>41</sup> (2) Se observó otra interacción débil  $\pi$  -  $\pi$  de MOF flexibles hacia compuestos de azufre en los MOFs de carboxilato de vanadio [ $\{V(OH)(bdc)\}(H_2bdc)x$ ].<sup>42</sup>

Los resultados obtenidos reflejan la capacidad de adsorción de Azufre contenido en combustibles de los BioMOFs 1  $Zn_8(Ad)_4(BPDC)_6O \cdot 2(NH_2(CH_3)_2)^+$ , 8DMF, 11H<sub>2</sub>O y BioMOF N  $Zn_7(Ad)_4(BTC)_4(DMF)_4O \cdot 4DMA \cdot 3DMF \cdot 4H_2O$  así como los compuestos a los que se les incluyeron los cationes de Cobalto.

La variación en los porcentajes de adsorción entre el **BioMOF1**, **BioMOF N**, **Co<sup>2+</sup>BioMOF 1** y **Co<sup>2+</sup>BioMOF N** puede ser por interacciones entre el azufre y los ligantes que se ocuparon en la síntesis de cada uno de ellos, principalmente la adenina. El mecanismo del proceso anterior se ve favorecido por procesos antes mencionados.

Cabe mencionar y resaltar que, cada poro en el MOF puede considerarse un sitio potencial de coordinación-adsorción para la molécula objetivo.<sup>43</sup> Especialmente, el volumen de poro es un parámetro importante para las aplicaciones de sorción y separación. En general, las estabildades inherentes de los MOF frente a las moléculas huésped pueden evaluarse

midiendo la diferencia en las características de los poros de los MOF antes y después de la inclusión de ciertas moléculas huéspedes.<sup>44,20</sup>

Por último es preciso esclarecer que en el proceso de desulfuración, la eliminación de compuestos de Azufre S generalmente se explica por tres tipos de mecanismos: (1) fisisorción, (2) quimisorción y (3) el concepto de donante H y aceptor H. La fisisorción generalmente se acompaña de interacciones superficiales de compuestos azufrados. En la quimisorción, la presencia de productos finales (por ejemplo, ZnS, CuS y H<sub>2</sub>O) puede conducir al colapso del MOF inicial debido a la interacción activa entre el ion metálico y el ligando. En el caso del mecanismo del donante H y del receptor H, las fuerzas interactivas con átomos de azufre débiles prevalecen entre el MOF rico en electrones y los átomos de azufre deficientes en electrones. Como se discutió en la sección anterior, la composición de las especies de azufre objetivo como las especies de azufre reducidas u oxidadas junto con el tipo de estructura marco es crucial para determinar u optimizar el mecanismo de proceso de remoción.<sup>10</sup>

Las interacciones de MOFs mediante el enlace de hidrógeno con el Azufre, así como en el caso de esta tesis el BioMOF 1 las interacciones para la captura de Azufre sería la siguiente imagen (figura 40), que en términos más sencillos es por contactos supramoleculares por los poros circundantes presentes en la red de BioMOF.<sup>10</sup>

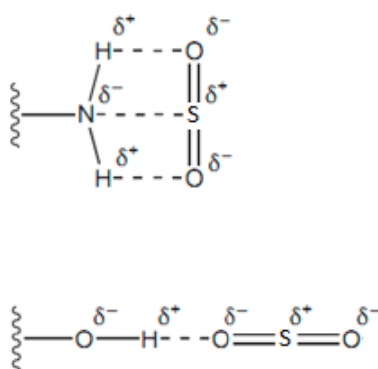


Figura 33 Comparación de las interacciones de unión.<sup>10</sup>

En el caso de esta tesis como ya se había mencionado, los centros metálicos en los compuestos 1 y 2 así como los que contienen el ion Co<sup>2+</sup> demuestran que la interacción de

la formación de complejos  $\pi$  entre los iones metálicos y el tiofeno es responsable del buen desempeño de la desulfuración<sup>45</sup>. En la figura 41 se muestran interacciones entre los iones metálicos con comportamiento similar a los del Zinc ya que parte del compuesto 2 se utilizó BTC como ligante para su síntesis, lo que nos puede proporcionar una guía de la forma que interactúa el BioMOF N para la adsorción de azufre.

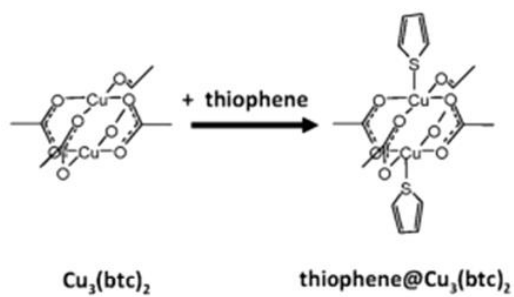


Figura 34 Patrones de interacción del tiofeno de Cu-BTC.<sup>10</sup>

Así como la diferencia de tamaño de poro juega un papel importante en el BioMOF N al tener un tamaño mas pequeño hay mayor área de contacto por lo tanto proponemos que a eso se debe mejor porcentaje de absorción del Azufre, para el caso del BioMOF 1 el patrón de interconectividad que presenta la red lo guía a tener canales de interacción que se traducen en mayor disposición de interacción.

De manera general los BioMOFs 1 y BioMOF N que, sumandole la naturaleza anionica estructural de ambos nos lleva a suponer que permite un favorable almacenamiento de compuestos azufrados en combustibles.

## 20 CONCLUSIÓN

Se obtuvieron ambos compuestos de manera satisfactoria, lo que permitió una buena caracterización de los mismos así como su incorporación de los iones de  $\text{Co}^{2+}$ . Los compuestos antes y después de la incorporación presentaron buena actividad de adsorción en las pruebas realizadas.

En la búsqueda de nuevas tecnologías de remediación ambiental los MOFs se posicionan con gran interés académico, industrial y científico por su diversidad de funciones que presentan, en las que destaca su capacidad de absorción que se puede mejorar y funcionalizar para moléculas específicas, que esto a su vez el uso de MOFs para estos procesos se ve impulsado a nivel industrial ya que también se pueden adquirir funciones catalíticas con metales como el Cobalto que mejoran dicho proceso.

1. Moldauer, B. (ed.) All About Petroleum, American Petroleum Institute: Washington, D.C., 1998.
2. Energy, D. o., Energy in the United States, 1635-2000, Energy Information Administration, U.S. Department of Energy: Washington, D.C., 2003.
3. Wen, Y.; Wang, G.; Xu, C.; Gao, J. Study on In Situ Sulfur Removal from Gasoline in Fluid Catalytic Cracking Process. *Energy Fuels* 2012, 26, 3201–3211.
4. Energy, D. o., Significant Events in the History of Energy, Energy Information Administration, U.S. Department of Energy: Washington, D.C., 2003.
5. Hsu, C. S.; Robinson, P. R., *Practical Advances in Petroleum Processing*. Springer New York: 2007.
6. <https://www.elfinanciero.com.mx/opinion/salvador-garcia-linan/danos-del-azufre-a-los-seres-humanos>.
7. Alvarez Coello, G. A. Diagnóstico y análisis de los procedimientos utilizados en la revisión técnica vehicular y su impacto en la ciudad de Cuenca. Universidad del Azuay, 2010.
8. Cedeño, L.; Cedeño-Caero, L., & Martínez-Abarca, E., & Gómez-Díaz, M., & Pedraza-Archila, F. (2005). Desulfuración de organoazufrados presentes en diesel por oxidación y extracción. Parte.I. Catalizadores de cobre soportados. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 4 (3), 241-252. .
9. Stanislaus, A., Marafi, A. & Rana, M.S. (2010). Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today*, 153 (1–2), 1-68.
10. Vellingiri, K.; Deep, A.; Kim, K.-H., Metal–Organic Frameworks as a Potential Platform for Selective Treatment of Gaseous Sulfur Compounds. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, 8 (44), 29835-29857.
11. Baker, R. W.; Lokhandwala, K. Natural Gas Processing with Membranes: An Overview. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 2109–2121.
12. Syed, M.; Soreanu, G.; Falletta, P.; Béland, M. Removal of Hydrocarbon Sulfide from Gas Streams using Biological Processes: A Review. *Can. Agric. Eng.* 2006, 48, 2.
13. Benschop, A.; Janssen, A.; Hoksberg, M.; Seriwala, R.; Abry, R.; Ngai, C., The Shell-paques/THIOPAQ Gas Desulphurization Process: Successful Start Up First Commercial Unit; 2002, 1–13; <http://www.paques.nl>.
14. Dastous, P.; Soreanu, G.; Nikiema, J.; Heitz, M. Biofiltration of Three Alcohols on a Mature Bed Compost. In Proceedings of the Air & Waste Management Associations' 98th Annual Conference and Exhibition;

- Air & Waste Management Association: Pittsburgh, PA, 2005.
15. Cox, H. H.; Deshusses, M. A. Co-treatment of H<sub>2</sub>S and Toluene in a Biotrickling Filter. *Chem. Eng. J.* 2002, 87, 101–110.
16. Rezaei, F.; Rownaghi, A. A.; Monjezi, S.; Lively, R. P.; Jones, C. W. SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> Removal from Flue Gas Streams by Solid Adsorbents: A Review of Current Challenges and Future Directions. *Energy Fuels* 2015, 29, 5467–5486.
17. Wang, X.-L.; Fan, H.-L.; Tian, Z.; He, E.-Y.; Li, Y.; Shangguan, J. Adsorptive removal of Sulfur Compounds using IRMOF-3 at Ambient Temperature. *Appl. Surf. Sci.* 2014, 289, 107–113.
18. Wang, X.; Liu, L.; Jacobson, A. J. Intercalation of Organic Molecules into Vanadium (IV) Benzenedicarboxylate: Adsorbate Structure and Selective Absorption of Organosulfur Compounds. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2006, 45, 6499–6503.
19. Coudert, F.-X.; Jeffroy, M.; Fuchs, A. H.; Boutin, A.; Mellot-Draznieks, C. Thermodynamics of Guest-induced Structural Transitions in Hybrid Organic–inorganic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 14294–14302.
20. Chen, G.; Tan, S.; Koros, W. J.; Jones, C. W. Metal-organic Frameworks for Selective Adsorption of T-butyl Mercaptan from Natural Gas. *Energy Fuels* 2015, 29, 3312–3321.
21. Liu, Y. J.; Xu, H.; Kong, W. J.; Shang, M.; Dai, H. X.; Yu, J. Q. Overcoming the Limitations of Directed C–H Functionalizations of Heterocycles. *Nature* 2014, 515, 389–393.
22. Zhu, Y.; Ramasse, Q. M.; Brorson, M.; Moses, P. G.; Hansen, L. P.; Kisielowski, C. F.; Helveg, S. Visualizing the Stoichiometry of Industrial-Style Co-Mo-S Catalysts with Single-Atom Sensitivity. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2014, 53, 10723–10727.
23. Sun, Y.; Prins, R. Hydrodesulfurization of 4,6-Dimethyldibenzothiophene over Noble Metals Supported on Mesoporous Zeolites. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2008, 47, 8478–8481.
24. Bi, Y.; Nie, H.; Li, D.; Zeng, S.; Yang, Q.; Li, M. NiWO<sub>4</sub> Nanoparticles: a Promising Catalyst for Hydrodesulfurization. *Chem. Commun.* 2010, 46, 7430–7432.
25. Rodriguez, J. A.; Liu, P.; Takahashi, Y.; Nakamura, K.; Vines, F.; Illas, F. Desulfurization of Thiophene on Au/TiC(001): Au–C Interactions and Charge Polarization. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131,

8595–8602.

26. Hasan, Z.; Jhung, S. H. Facile Method to Disperse Nonporous

Metal Organic Frameworks: Composite Formation with a Porous

Metal Organic Framework and Application in Adsorptive Desulfurization.

ACS Appl. Mater. Interfaces 2015, 7, 10429–10435.

27. Zu, D.-D.; Lu, L.; Liu, X.-Q.; Zhang, D.-Y.; Sun, L.-B. Improving

Hydrothermal Stability and Catalytic Activity of Metal-Organic

Frameworks by Graphite Oxide Incorporation. J. Phys. Chem. C

2014, 118, 19910–19917.

28. Li, Y.-X.; Jiang, W.-J.; Tan, P.; Liu, X.-Q.; Zhang, D.-Y.; Sun, L.-B., What Matters to the Adsorptive Desulfurization Performance of Metal-Organic Frameworks? *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, 119 (38), 21969-21977.

29. Yaghi, O. M.; O’Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.;

Eddaoudi, M.; Kim, J. Reticular Synthesis and the Design of New

Materials. *Nature* 2003, 423, 705–714.

30. Trickett, C. A.; Helal, A.; Al-Maythaly, B. A.; Yamani, Z. H.; Cordova, K. E.; Yaghi, O. M., The chemistry of metal–organic frameworks for CO<sub>2</sub> capture, regeneration and conversion. **2017**, 2, 17045.

31. Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S.-i., Functional Porous Coordination Polymers.

*Angewandte Chemie International Edition* **2004**, 43 (18), 2334-2375.

32. Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage. *Science* **2002**, 295 (5554), 469-72.

33. H.Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O.M. Yagui. *Nature.*, 402 (1999) 276-279.

34. Kuppler, R. J.; Timmons, D. J.; Fang, Q.-R.; Li, J.-R.; Makal, T. A.; Young, M. D.; Yuan, D.; Zhao, D.; Zhuang, W.; Zhou, H.-C., Potential applications of metal-organic frameworks.

*Coordination Chemistry Reviews* **2009**, 253 (23–24), 3042-3066.

35. Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M., The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science* **2013**, 341 (6149).

36. Slater, A. G.; Cooper, A. I., Function-led design of new porous materials. *Science* **2015**, 348 (6238).

37. Li, B.; Zhang, Y.; Ma, D.; Ma, T.; Shi, Z.; Ma, S., Metal-Cation-Directed de Novo Assembly of a Functionalized Guest Molecule in the Nanospace of a Metal–Organic Framework. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, 136 (4), 1202-1205.

38. Masoomi, M. Y.; Bagheri, M.; Morsali, A., Application of Two Cobalt-Based Metal–Organic Frameworks as Oxidative Desulfurization Catalysts. *Inorganic Chemistry* **2015**, 54 (23), 11269-11275.

39. An, J.; Geib, S. J.; Rosi, N. L., Cation-Triggered Drug Release from a Porous Zinc–Adeninate Metal–Organic Framework. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131 (24), 8376-8377.

40. Giles-Mazón, E. A.; Germán-Ramos, I.; Romero-Romero, F.; Reinheimer, E.; Toscano, R. A.; Lopez, N.; Barrera-Díaz, C. E.; Varela-Guerrero, V.; Ballesteros-Rivas, M. F., Synthesis and characterization of a Bio-MOF based on mixed adeninate/tricarboxylate ligands and zinc ions. *Inorganica Chimica Acta* **2018**, 469, 306-311.

41. Yang, S.; Lin, X.; Lewis, W.; Suyetin, M.; Bichoutskaia, E.; Parker, J. E.; Tang, C. C.; Allan, D. R.; Rizkallah, P. J.; Hubberstey, P.; et al. A Partially Interpenetrated Metal–organic Framework for Selective Hysteretic Sorption of Carbon Dioxide. *Nat. Mater.* 2012, 11, 710–716.
42. Barthelet, K.; Marrot, J.; Riou, D.; Férey, G. A Breathing Hybrid Organic–Inorganic Solid with Very Large Pores and High Magnetic Characteristics. *Angew. Chem.* 2002, 114, 291–294.
43. Petit, C.; Bandoz, T. J. Exploring the Coordination Chemistry of MOF–Graphite Oxide Composites and their Applications as Adsorbents. *Dalton Trans.* 2012, 41, 4027–4035.
44. Cui, Y.; Li, B.; He, H.; Zhou, W.; Chen, B.; Qian, G. Metal–organic Frameworks as Platforms for Functional Materials. *Acc. Chem. Res.* 2016, 49, 483–493.
45. Khan, N. A.; Jhung, S. H. Adsorptive removal and separation of chemicals with metal-organic frameworks: Contribution of  $\pi$ -complexation. *J. Hazard. Mater.* 2017, 325, 198.