

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA
MAESTRÍA EN CIENCIA DE MATERIALES



“ESTUDIO DE REDES METAL-ORGÁNICAS Y MATERIALES CARBONOSOS PARA LA
ADSORCIÓN DE COMPUESTOS SULFURADOS”

TESIS QUE PRESENTA

LUISA VALERIA GARCÍA BARRERA

PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIA DE MATERIALES

DIRIGIDA POR:

Tutor Académico:

Dr. Víctor Varela Guerrero

Tutores Adjuntos:

Dra. María Fernanda Ballesteros Rivas

Dr. Jorge Balmaseda Era

ÍNDICE

RESUMEN.....	10
1. INTRODUCCIÓN	11
1.2 ANTECEDENTES	11
1.2.1 ¿Qué es una red metal orgánica?	11
1.2.3 Redes zeolíticas de imidazolatos (por sus siglas en inglés ZIF).....	15
2. INVESTIGACIÓN DE MATERIALES DE CARBONO POROSO Y REDES METAL- ORGÁNICAS PARA LA ADSORCIÓN DE COMPUESTOS SULFURADOS	21
2.1 Panorama general de los materiales carbono poroso proveniente de los MOF.....	21
2.2 Investigaciones de los MOF para la desulfuración por adsorción: Síntesis, estructura, caracterización, capacidad de adsorción y pruebas de desulfuración	23
2.3 Investigaciones de los materiales carbonoso poroso para la desulfuración por adsorción: Síntesis, estructura, caracterización, capacidad de adsorción y pruebas de desulfuración	34
3. JUSTIFICACIÓN	46
4. HIPÓTESIS Y OBJETIVO.....	49
4.1 Hipótesis.....	49
4.2 Objetivo.....	49
5. MARCO TEÓRICO	49
5.1 ¿Qué es la desulfuración?	49

5.2	Propiedades generales de los óxidos de azufre	51
5.3	Técnicas de Desulfuración.....	51
5.3.1	Hidrodeshulfuración	52
5.3.2	Desulfuración Oxidativa.....	52
5.3.3	Biodesulfuración.....	53
5.3.4	Desulfuración por adsorción.....	53
6.	FUNDAMENTOS DE TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	57
6.1	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con detector de Espectroscopia por Dispersión de Energía (EDS).....	57
6.2	Difracción de Rayos X (DRX)	59
6.3	Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)	61
6.4	Fisisorción de N ₂	64
7.	EXPERIMENTACIÓN: PREPARACIÓN GENERAL DE REDES METAL-ORGÁNICAS Y CARBONOS POROSOS DERIVADOS DE ESTAS ESTRUCTURAS	67
8.	RESULTADOS GENERALES.....	68
9.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	74
10.	CONCLUSIONES.....	78
	REFERENCIAS.....	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1. Ejemplos de materiales porosos: Zeolitas, Redes metal orgánicas (MOF), Redes orgánicas covalentes (COF) y Polímeros orgánico-porosos [5].....	11
Fig. 2. Representación química de la construcción de MOF [7].....	12
Fig. 3. Componentes centrales de los polímeros de coordinación: conectores y enlazantes [8].....	13
Fig. 4. Redes estructurales que se pueden construir utilizando diferentes conectores y ligantes lineales [8].....	14
Fig. 5. Ejemplos de ligantes usados en los polímeros de coordinación [8].....	15
Fig. 6. Topología de las zeolitas: a) Estructura de la zeolita y b) Diagrama esquemático de una zeolita [10].....	16
Fig. 7. Ligantes de Imidazol empleados en la síntesis de ZIF [11].....	17
Fig. 8. a) Ángulos de puente en metales IM y b) ángulos en zeolitas [11]	17
Fig. 9. Ejemplo de topologías de diferentes tipos de ZIF [14]	18
Fig. 10. Estructura del ZIF-8: topología de soladita (SOD) [11]	19
Fig. 11. (a) Puentes de aniones de 2-metilimidazolato y cationes de cobalto del ZIF-67, b) Topología sodalita (SOD) del ZIF-67	20
Fig. 12. a-1) Imagen SEM y a-2) TEM de los cristales de ZIF-67 [20].....	20
Fig. 13. Vista de la representación de TMU-11 [48].....	24
Fig. 14. a) Molécula de H ₂ Oba = 4,4 ácido-oxybisbenzoico [49] y b) posición del ligante H ₂ Oba = 4,4 ácido-oxybisbenzoico en el TMU-11 [48].....	24
Fig. 15. Isotermas de adsorción de N ₂ recolectadas a 77 K de TMU-11 [48].....	26
Fig. 16. Capacidades de adsorción de Cu-BTC (HKUST-1), Cr-BDC, Cr-BTC y Cu-BDC para el DBT, a t=60min y 30°C [50]	27

Fig. 17. a) Estructura del MOF Cu-BTC (HKUST-1) y b) Poros representados por esferas azul y amarilla del HKUST-1 [50]	27
Fig. 18. a) La estructura cristalina para Cu (tpa) · (dmf) ilustra las propiedades laminares de la estructura y b) Vista hipotética de la estructura de Cu (tpa) desolvatada, que ilustra el apilamiento de estructuras laminares que están unidas covalentemente en el plano (001) para formar canales asociados que proporcionan el área de superficie alta [53]. Nota: tpa=DBC=Ácido tereftalico	28
Fig. 19. Estructura del Cr-BTC (MIL-100); a) El bloque de construcción original con un trímero de octaedro metálico quelado por tres funciones carboxílicas. b) El ST formado mediante el uso de ácido trimésico (BTC), que ocupa las caras de ST. c) Vista de bola y palo de una celda unitaria de MIL-100; un super tetraedro se representa usando octaedros para una mejor comprensión. Las moléculas de agua libre se han omitido para mayor claridad [54]	29
Fig. 20. a) Estructura del Cr-BDC (MIL-53) visto en 2D [61] y b) Estructura del Cr-BDC (MIL-53) visto en 3D [56]	30
Fig. 21. a) Micrografía del MOF-101, b) Red del MOF-101 y c) Estructura del MOF-101 modificado con iones Ag ⁺ en la superficie [57]	31
Fig. 22. Mapeo EDS de Ag (puntos rojos) en Ag ⁺ /MOF-101 [57].....	32
Fig. 23. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de MOF-101 y Ag ⁺ /MOF-101 a 77 K [57]	34
Fig. 24. a) Síntesis de CuZn@C y b) Material carbonoso a base del ZIF-8, con incrustaciones de nanohojas de óxido de Cu (CuZn@C) [58].....	35
Fig. 25. Capacidades de adsorción de los diferentes adsorbentes sintetizados [58]	36
Fig. 26. Imágenes TEM. Comparación entre el adsorbente a) CuZn@C-0.005 y el adsorbente b) CuZn@C-0.10 [58]	37

Fig. 27. a) Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ ; b) Curvas de distribución de tamaño de poro NL-DFT de Zn@C y CuZn@C-n (n = 0.03, 0.05 y 0.10) [58].....	38
Fig. 28. Esquema para la obtención del material adsorbente y adsorción del dibenzotiofeno [60]	38
Fig. 29. Materiales de carbono poroso preparados a diferentes temperaturas [60].....	39
Fig. 30. a) Imagen SEM de Zn/Co-MOF; b) Imagen SEM e imágenes de mapeo elemental de Zn/Co@C-800 [60].....	40
Fig. 31. Imágenes TEM de las muestras sintetizadas [60]	41
Fig. 32. Capacidades de adsorción de (a) diferentes materiales de carbono y (b) Zn/Co@C-800 y MOF. (Condiciones experimentales: 500 ppm de concentración inicial de azufre, V(aceite)=20 mL, m (adsorbente) = 0.04 g, T = 298 K, presión atmosférica) [60]	42
Fig. 33. (a) isotermas de sorción de nitrógeno; (b) curvas de distribución de tamaño de poro NL-DFT de Zn/Co@C-T [60].....	43
Fig. 34. Imágenes SEM y TEM de (a) cristales ZIF-67, (b) Co/NPC-600 y (c) Co/NPC-800. NPC = carbono nanoporoso [61]	44
Fig. 35. 1) Representación esquemática de la síntesis de carbono poroso Co-CoO@N dopado y 2) Observación de microestructura para NC-700-3h [62].....	44
Fig. 36. a) Imágenes SEM y b) TEM de Co/NC a 800°C en un horno programado a temperatura bajo un flujo de H ₂ /He por 2 horas [63].....	45
Fig. 37. Estructura mundial de consumo de energía primaria en 2017 [64]	47
Fig. 38.(a) Molécula de dióxido de azufre (SO ₂) y (b) trióxido de azufre (SO ₃)	50
Fig. 39. Esquema básico del funcionamiento de un SEM.....	58

Fig. 40. Equipo de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia por Dispersión de Energía (EDS) a) vista completa del equipo del SEM con detector EDS y b) vista del equipo principal del SEM. Nota: Equipo del CCIQS UAEM-UNAM, Laboratorio de Membranas.....	59
Fig. 41. Esquema de funcionamiento y montaje de un difractor [78]	60
Fig. 42. Equipo de Difracción de Rayos X perteneciente al Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM - UNAM, Laboratorio de Membranas.....	61
Fig. 43. Interacción del haz de electrones con la muestra	62
Fig. 44. Esquema de un TEM [79].....	63
Fig. 45. a) Proceso de Fisisorción y b) Proceso de Quimisorción [Elaboración propia]	64
Fig. 46. Clasificación de Brunauer de isothermas de adsorción. P_0 = Presión de vapor de saturación [83].....	66
Fig. 47. Metodología típica para la síntesis de redes metal orgánicas y materiales carbonosos, provenientes de estos, así como el proceso de desulfuración [Elaboración propia]	67
Fig. 48. a) Reutilización de TMU-11 durante 4 ciclos y b) Patrón XRD de TMU-11 después de repetir 4 veces la adsorción de DBT.....	70
Fig. 49. Efecto de los tiempos de reciclaje de Cu-BTC sobre la capacidad de adsorción de azufre para DBT. Condiciones: la relación de masa m (aceite) / m (MOF) 100: 1; tiempo de agitación = 60 min; $T = 30^\circ \text{C}$	71
Fig. 50. a) Espectro DRX de Cu-BTC regenerado (quinto ciclo) y b) espectro DRX Cu-BTC fresco	71
Fig. 51. Reutilización de CuZn@C-0.05	72
Fig. 52. Reutilización del material Zn/Co @C-800	72

ÍNDICE DE GRÁFICOS

<i>Gráfico 1. México. Demanda de petrolíferos 2018 [65]</i>	<i>47</i>
---	-----------

ÍNDICE DE ESQUEMAS

<i>Esquema 1. Ventajas del uso directo de MOF y MOF carbonizados [37]</i>	<i>22</i>
---	-----------

<i>Esquema 2. Compuestos típicos sulfurados [Elaboración propia].....</i>	<i>50</i>
---	-----------

<i>Esquema 3. Mecanismos del proceso de desulfuración [Elaboración propia]. Nota: Imagen de interacción ácido-base y complejación π (imagen derecha) [75], imagen de Van Der Waals y complejación π (imagen izquierda) [74] e imagen de la interacción directa azufre-metal [69]</i>	<i>56</i>
--	-----------

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Ejemplos de los diferentes tipos de ZIF [13]</i>	<i>18</i>
<i>Tabla 2. Áreas de superficie resumidas y propiedades de porosidad para el ZIF-67 [21]</i>	<i>20</i>
<i>Tabla 3. Efecto de la cantidad de TMU-11 como adsorbente en ADS. Condiciones de adsorción: DBT (500 ppm), t = 60 min, T = 60°C, V=50 mL. Ce=Concentración final de DBT [48]</i>	<i>25</i>
<i>Tabla 4. Área de superficie y volúmenes de poros para los cuatro MOF [50].....</i>	<i>30</i>
<i>Tabla 5. Experimentos de desulfuración profunda para DBT [57]</i>	<i>33</i>
<i>Tabla 6. Área de superficie BET y volúmenes de poro de las muestras [60]</i>	<i>43</i>
<i>Tabla 7. Características principales de los mecanismos de desulfuración en la adsorción de compuestos de azufre</i>	<i>57</i>
<i>Tabla 8. Tipos de isothermas de adsorción.....</i>	<i>65</i>
<i>Tabla 9. Desulfuración por adsorción de dibenzotiofeno utilizando como materiales redes metal-orgánicas y materiales de carbono poroso</i>	<i>68</i>
<i>Tabla 10. Pruebas de reutilización</i>	<i>69</i>
<i>Tabla 11. Propiedades texturales de los materiales</i>	<i>73</i>

RESUMEN

El proceso de desulfuración se ha convertido en un tema cada vez más importante en los últimos años. Los combustibles de transporte provenientes del petróleo como lo son la gasolina y el diésel contienen una gran cantidad de compuestos orgánicos de azufre [1]. El consumo de estos combustibles ha propiciado la contaminación del aire, esto es debido a que en el proceso de combustión del azufre se forman óxidos de azufre (SO_x). Éste es un importante contaminante, ya que al ser un gas irritante y tóxico afecta la salud humana provocando enfermedades respiratorias, además, de jugar un papel importante en el proceso de la lluvia ácida, por esta razón, la Agencia de Protección Ambiental (EPA) ha limitado gradualmente el contenido de azufre en la gasolina [2].

En este trabajo se realizó una investigación y análisis bibliográfico acerca del estudio de redes metal-orgánicas: TMU-11, Cu-BTC (HKUST-1), Cu-BDC, Cr-BDC, Cr-BTC (MIL-100), MOF-101, Ag⁺/MOF-101 y materiales carbonosos: CuZn@C y Zn/Co@C, para la adsorción del dibenzotiofeno, siendo este un compuesto sulfurado. Recientemente el uso de materiales carbono poroso como adsorbentes de compuestos que contienen azufre, han reunido intereses debido a sus buenas propiedades de textura y propiedades químicas de superficie [3] mejorando la capacidad de adsorción de éstos [4].

Primero, se definió el proceso de desulfuración, técnicas usuales de desulfuración, y mecanismos de desulfuración por adsorción. Se abordó la definición de las redes metal-orgánicas y las redes zeolíticas de imidazolato (como parte de subgrupo de los MOF, por sus siglas en inglés), así como su estructura, componentes y características principales, para finalmente presentar las investigaciones de los MOF y materiales de carbono poroso propuestos para la desulfuración de dibenzotiofeno por adsorción, se habló de síntesis, estructura, caracterización, y las pruebas de remoción del compuesto de azufre para conocer la capacidad de adsorción de estos materiales.

1. INTRODUCCIÓN

1.2 ANTECEDENTES

1.2.1 ¿Qué es una red metal orgánica?

Los materiales porosos como las zeolitas, las redes metal orgánicas (MOF), las redes orgánicas covalentes (COF, por sus siglas en ingles) y los polímeros orgánico-porosos (Fig.1) tienen usos generalizados en adsorción, catálisis, separación, purificación, almacenamiento y producción de energía [5].

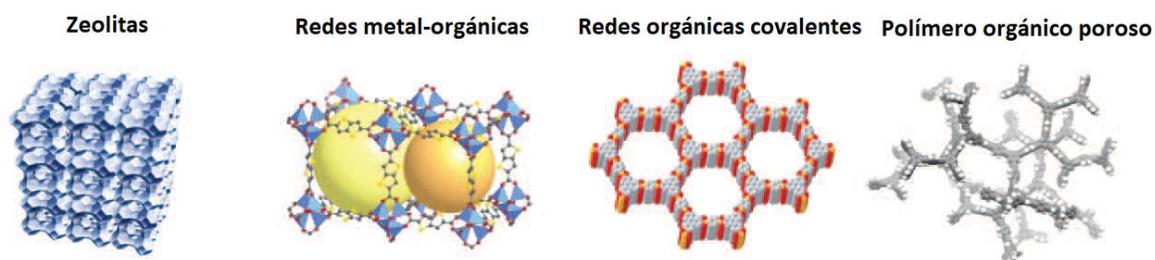


Fig. 1. Ejemplos de materiales porosos: Zeolitas, Redes metal orgánicas (MOF), Redes orgánicas covalentes (COF) y Polímeros orgánico-porosos [5]

Los MOF (redes/estructuras metal orgánicas) conocidos también como polímeros porosos de coordinación (PCPs) [5] o redes de coordinación porosas (PCN) [6], son materiales de estructura híbrida inorgánica-orgánica que constan de dos componentes principales: un ion metálico o un grupo de iones metálicos y un ligante orgánico que conecta los iones metálicos a través de enlaces de coordinación para formar estructuras cristalinas porosas, es decir, son obtenidos mediante conexiones metálicas o unidades de racimos (unidades de construcción secundarias) con enlazadores orgánicos a través de enlaces coordinados y/o enlaces covalentes débiles [7], como se muestra en la Fig.2.

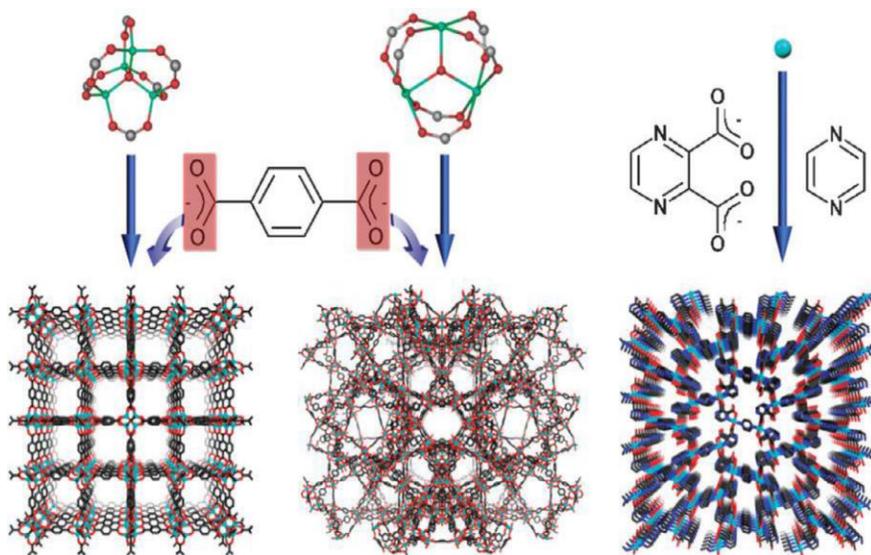


Fig. 2. Representación química de la construcción de MOF [7]

Los MOF tienen una gran superficie, controlable tamaño de poro y diversidad de funcionalidades químicas. Exhibe muchas ventajas notables en comparación con otros materiales porosos tradicionales tales como zeolitas, es por esta razón que los MOF han mostrado una gran capacidad de adsorción para compuestos de azufre debido a su regularidad de canales y tamaño de poro, sitios abiertos de metal (sitios insaturados coordinados (CUS)) y ligandos funcionalizados, mostrando un gran rendimiento para la adsorción selectiva de diversos compuestos de azufre [7].

1.2.1.1 Componentes de los MOF

Como ya se mencionó anteriormente los MOF contienen dos componentes centrales: conectores (iones metálicos) y ligantes. Éstos se definen como reactivos de partida con los que se construye la estructura principal del polímero de coordinación [8]. Las características importantes de los conectores y ligantes son el número y la orientación de sus sitios de unión (Fig.3), es decir, números de coordinación y geometrías de coordinación.

Los iones metálicos de transición a menudo se utilizan como conectores versátiles en la construcción de MOF, dependiendo del metal y su estado de oxidación, los números de coordinación pueden variar de 2 a 6, dando lugar a varias geometrías, que pueden ser lineales, en forma de T o Y, tetraédricas, planas cuadradas, cuadradas piramidales, trigonales bipiramidales, octaédricas, trigonal-prismático, pentagonal-bipiramidal, y las formas distorsionadas correspondientes [8], esto se puede observar en la Fig.4.

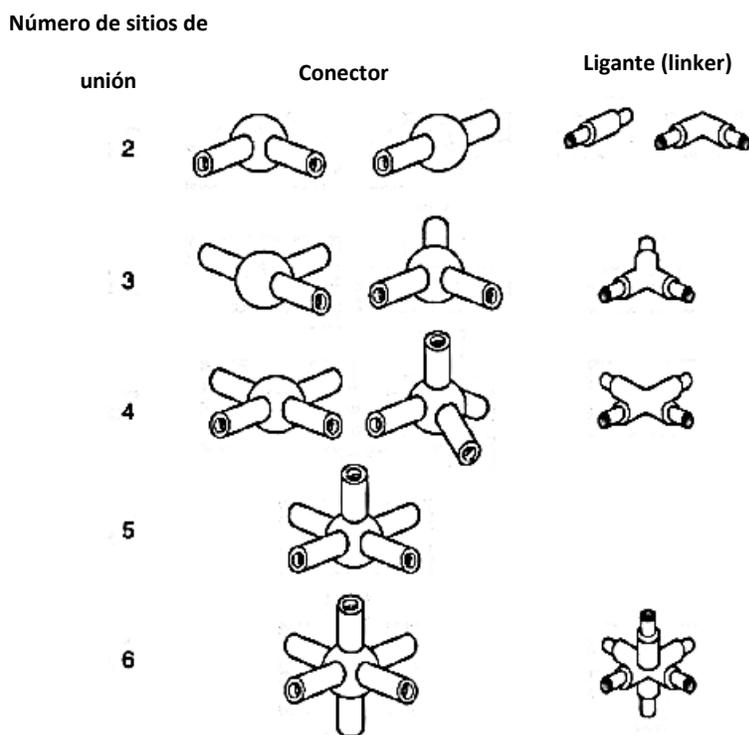


Fig. 3. Componentes centrales de los polímeros de coordinación: conectores y enlazantes [8]

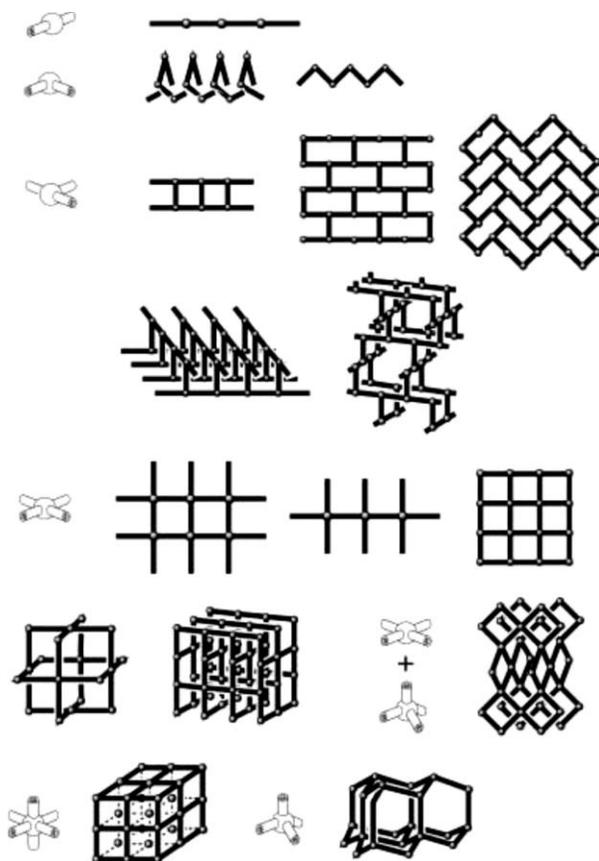


Fig. 4. Redes estructurales que se pueden construir utilizando diferentes conectores y ligantes lineales [8]

1.2.1.2 Ejemplos de ligantes de los MOF

Además, en lugar de tener un ion metálico “desnudo”, los conectores de complejos metálicos tienen la ventaja de ofrecer control de los ángulos de enlace y restringir el número de sitios de coordinación. Asimismo, los sitios que no son necesarios pueden bloquearse mediante ligandos quelantes o macrocíclicos que se unen directamente a un conector de metal y, por lo tanto, dejan sitios específicos libres para enlazadores [8]. Ejemplos de ligantes se muestran en la Fig.5.

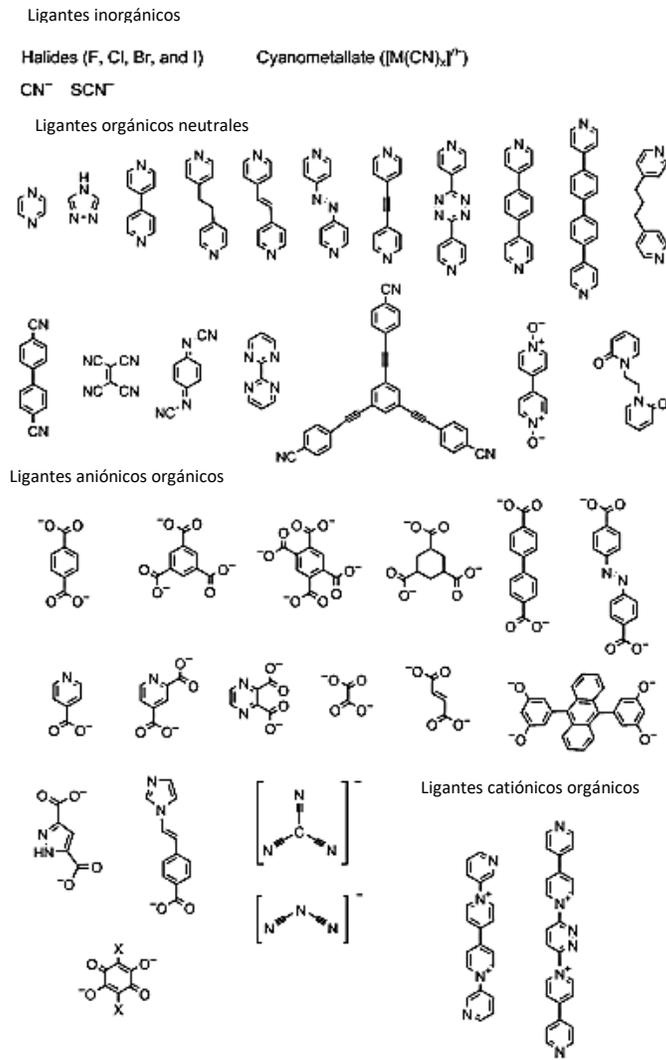


Fig. 5. Ejemplos de ligandos usados en los polímeros de coordinación [8]

1.2.3 Redes zeolíticas de imidazolatos (por sus siglas en inglés ZIF)

1.2.3.1 Zeolitas como antecedentes de las redes zeolíticas de imidazolatos

De manera general las zeolitas son nominadas como "tamices moleculares", esto se debe a su estructura, que restringe la entrada de moléculas más grandes y permite que solo pasen moléculas más pequeñas [9].

Se trata de sólidos cristalinos del orden de microporos, su estructura tridimensional está formada por átomos de aluminio y sílice coordinados, a través del oxígeno, con metales alcalinos o alcalinotérreos (Na, K y Mg).

Las zeolitas contienen largos poros abiertos (cavidades) en forma de canales (Fig.6), han sido utilizadas como membranas para la separación de ciertas moléculas, debido a su efecto de tamizado al tener los poros rígidos también permite también la separación de gases con alta selectividad. Esto es posible gracias a que este tipo de material poroso cuenta con la característica de tener una estructura regular de poro, estabilidad térmica y química [9].

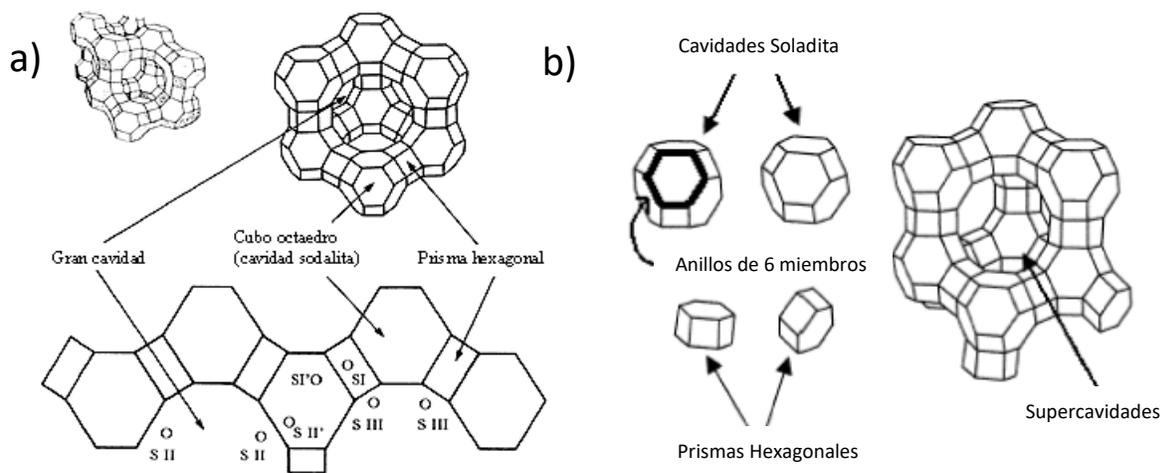


Fig. 6. Topología de las zeolitas: a) Estructura de la zeolita y b) Diagrama esquemático de una zeolita [10]

1.2.3.2 Redes zeolíticas de imidazolatos como subgrupo de los MOF

Los ZIF, conocidos como redes de imidazolato zeolítico [11-12], son un subgrupo de las redes metal orgánicas (MOF). Su estructura se parece a la topología de algunas de las zeolitas, esto es porque son estructuras cristalinas de redes de tetraedros, estos materiales nanoporosos están compuestos de nodos metálicos y su característica principal es el uso de grupos imidazol (Im) como ligantes orgánicos [11], ejemplo de éstos se muestran en la Fig.7.

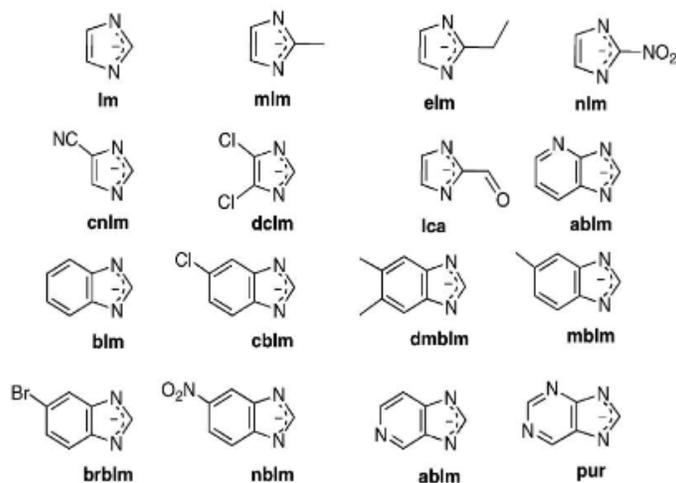


Fig. 7. Ligantes de Imidazol empleados en la síntesis de ZIF [11]

Como se muestra en la Fig.8 el ángulo formado por M-Im-M es de 145° , semejante al ángulo Si-O-Si de las zeolitas [11]. La coordinación se da por dos centros metálicos o también llamados iones metálicos con los átomos de nitrógeno.

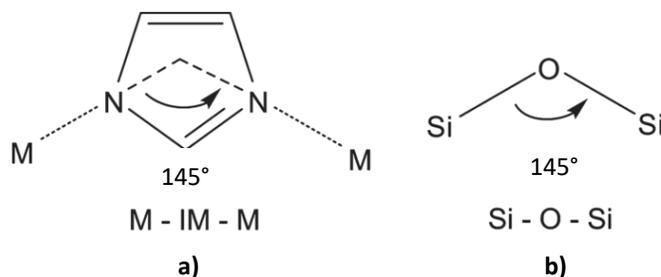


Fig. 8. a) Ángulos de puente en metales IM y b) ángulos en zeolitas [11]

Existen diferentes tipos de ZIF, esto va a depender del ligante y el tipo de disolvente que se esté empleando en la síntesis del ZIF, como consecuencia de esto los ZIF tendrán diferentes topologías y tamaños de poro, teniendo de esta manera diferentes propiedades físicas y químicas, como se muestra en la Tabla 1 y Fig.9.

Tabla 1. Ejemplos de los diferentes tipos de ZIF [13]

ZIF-n	Estructura Molecular	Topología	Tamaño de poro (nm)
ZIF-7	$Zn(\text{benzimidazol})_2$	SOD (sodalita)	0.30
ZIF-8	$Zn(2\text{-metilimidazol})_2$	SOD (sodalita)	0.34
ZIF-9	$Co(\text{benzimidazol})_2$	SOD (sodalita)	<0.30
ZIF-22	$Zn(5\text{-azabenzimidazolato})_2$	LTA (tipo linde A)	0.30
ZIF-69	$Zn(\text{cbIM})(\text{nIM})$ <i>nIM:2-nitroimidazol</i> <i>cbIM:5clorobenzimidazol</i>	GME (gmelinita)	0.44
ZIF-71	$Zn(4,5\text{-dicloroimidazol})_2$	RHO (Right Half Open)	0.42
ZIF-95	$Zn(5\text{-clorobenzimidazol})_2$	POZ (cuatro diferentes tipos de cajas)	0.37

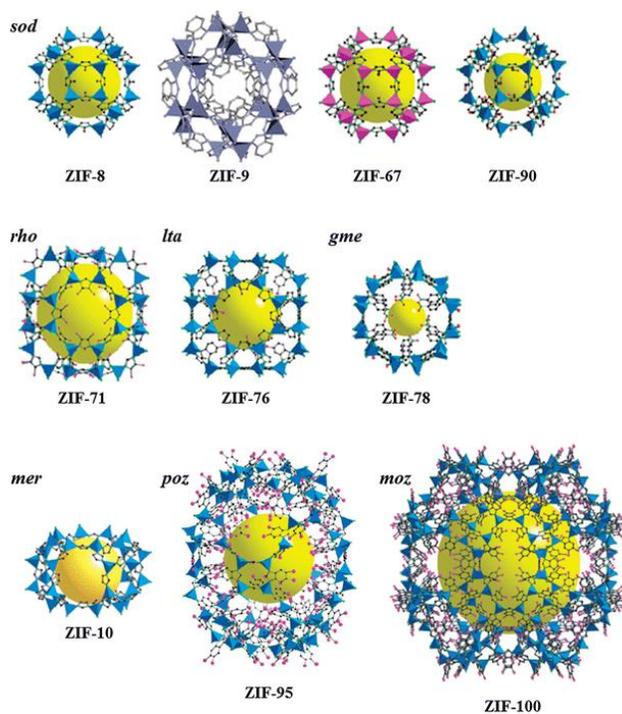


Fig. 9. Ejemplo de topologías de diferentes tipos de ZIF [14]

1.2.3.3 Ejemplos de dos redes zeolíticas de imidazolato más estudiadas: ZIF-8 y ZIF-67

1.2.3.3.1 ZIF 8

Uno de los ejemplos más comunes de ZIF, es el ZIF-8 [15], este tipo de ZIF está constituido por Zinc como nodo metálico y 2-metili-midazol (mIm) como ligante orgánico, formando topología de sodalita (SOD) (Fig.10), ha sido más ampliamente estudiado ya que posee protocolos de síntesis robustos, estabilidad térmica/química y microporosidad bien definida [16].

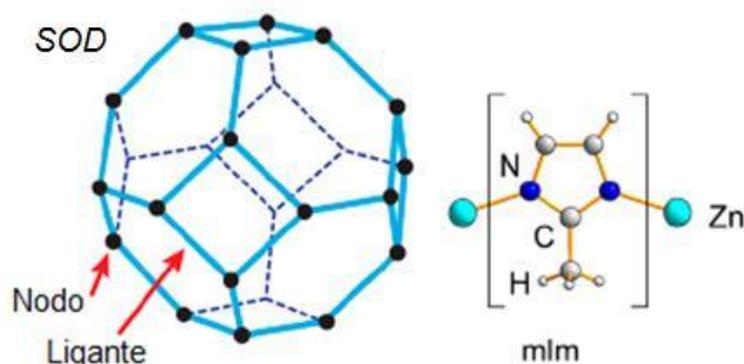


Fig. 10. Estructura del ZIF-8: topología de sodalita (SOD) [11]

1.2.3.3.2 ZIF-67

El ZIF-67 ($\text{Co}(\text{Hmim})_2$) es isoestructural al ZIF-8 y está formado por puentes de aniones de 2-metilimidazolato y cationes de cobalto, como centros metálicos (Fig.11a), dando como resultado una topología de sodalita (SOD) como se muestra en la Fig.11b, con un tamaño de poro de aproximadamente 0.34 nm [17]. Los tetraedros representan los iones metálicos de Co^{2+} . Su estructura tiene una simetría cúbica cristalina (Fig.12a-1 y Fig.12a-2), los parámetros de la celda unitaria son $a=b=c=16.9589\text{\AA}$ y ángulos $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ [18]. Ha tenido aplicaciones en temas de adsorción de gases, separación molecular, electroquímica, catálisis e inclusive ha tenido aplicaciones para degradar colorantes catiónicos, como lo es la Rodamina B [19].

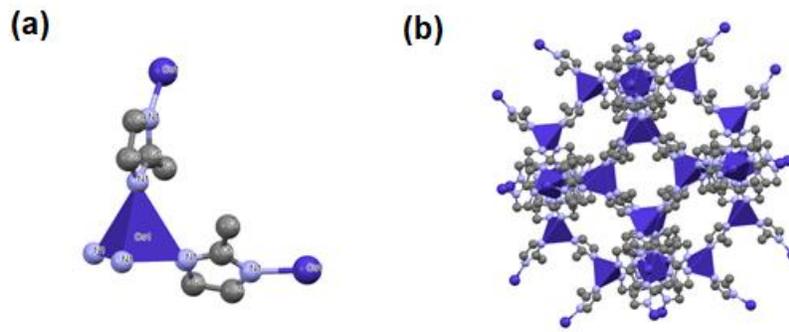


Fig. 11. (a) Puentes de aniones de 2-metilimidazolato y cationes de cobalto del ZIF-67, b) Topología sodalita (SOD) del ZIF-67

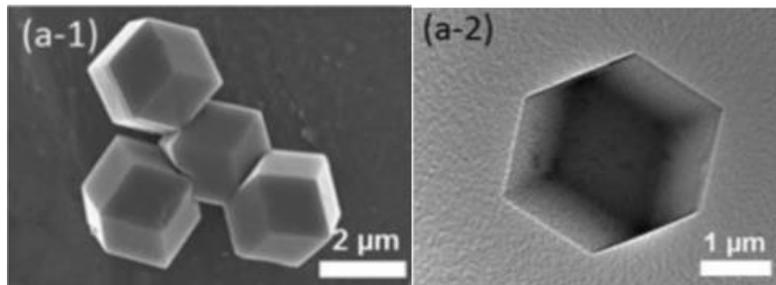


Fig. 12. a-1) Imagen SEM y a-2) TEM de los cristales de ZIF-67 [20]

Las propiedades texturales del ZIF-67 se describen en la Tabla 2

Tabla 2. Áreas de superficie resumidas y propiedades de porosidad para el ZIF-67 [21]

Muestra	ZIF-67
BET (m ² /g)	1888
Langmuir (m ² /g)	1996
Área Superficial Externa (m ² /g)	55
Volumen de poro (m ³ /g)	0.71
Tamaño de poro (Å)	12.55

2. INVESTIGACIÓN DE MATERIALES DE CARBONO POROSO Y REDES METAL-ORGÁNICAS PARA LA ADSORCIÓN DE COMPUESTOS SULFURADOS

2.1 Panorama general de los materiales carbono poroso proveniente de los MOF

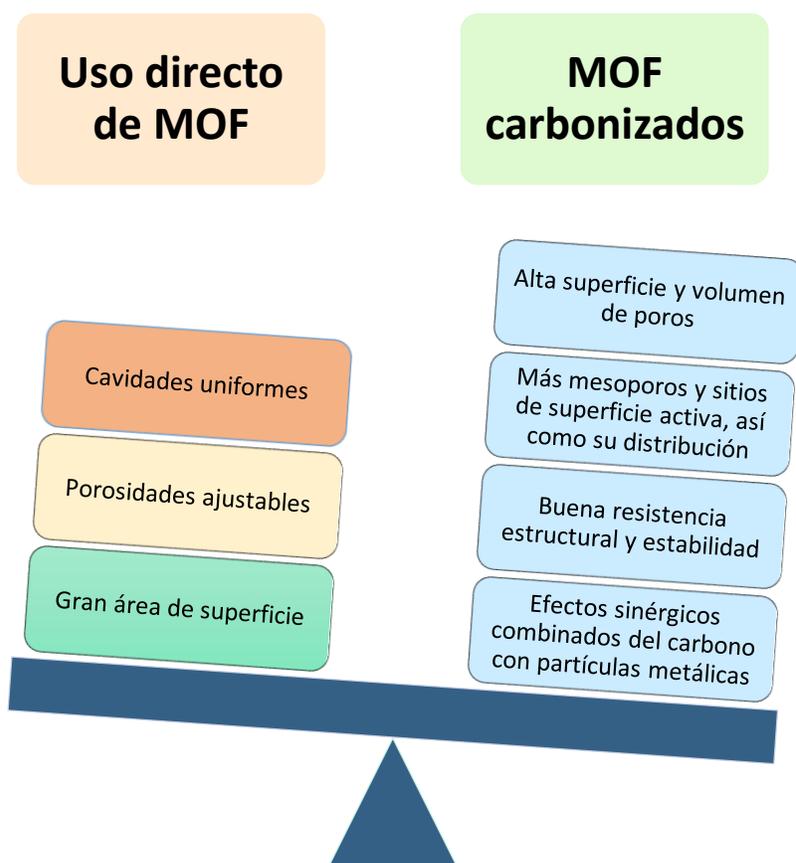
El artículo titulado “*Hacia un diseño molecular de materiales de carbono poroso*” [22] nos introduce al manejo de este tipo de materiales a base de carbono, un ejemplo particular son los carbonos activados, éstos han estado en auge como medios de separación durante siglos debido a sus propiedades fisicoquímicas únicas [23].

Con el desarrollo de estos materiales porosos se han buscado aplicaciones típicas como por ejemplo el almacenamiento y separación de gases [24], catálisis [25], purificación de agua [26], almacenamiento y conversión de energía electroquímica [27-28], desalinización [29], aplicaciones fotoquímicas [30] o para el censado de algún tipo de molécula [31]. Sin embargo, los MOF se han considerado como precursores y plantillas para construir materiales carbonoso poroso y a su vez nanomateriales de carbono con una elevada área superficial [32-33], esto es ya que durante el tratamiento térmico en una atmósfera inerte (pirolisis/calcinación), los ligantes orgánicos que constituyen al MOF se convierten en carbono, mientras se mantiene la estructura porosa del MOF.

En cuanto a los bloques de construcción inorgánicos (iones metálicos) se transforman térmicamente en óxidos metálicos o bien pueden reducirse a metales mediante un proceso de reducción carbotérmica [22]. La utilización de MOF como plantillas de sacrificio para la síntesis de carbonos porosos se presentó por primera vez en el año 2008 [32] y algunos ejemplos de MOF con este tratamiento térmico son: MOF-5, HKUST-1, MIL y ZIF. Este tipo de MOF a base de carbono han demostrado prometedoras aplicaciones potenciales en adsorción de gases, catálisis, energía y áreas relacionadas con el medio ambiente [34-35].

Asimismo, se ha observado que la incorporación de heteroátomos como: N, S, B, P y en general metales, en las estructuras de carbono brindan abundantes funcionalidades químicas y, por lo tanto, mejoran las propiedades fisicoquímicas [36].

Asimismo, se han evaluado a los MOF con heteroátomos, como precursores de materiales de carbono dopados preparados con alta área superficial, en particular, el dopaje sustitutivo del N al carbono. Borchardt concluye que la transformación térmica de MOF a materiales basados en carbono posee grandes ventajas en términos de morfologías ajustables, porosidad y funcionalización con diferentes heteroátomos y metales [22]. Algunas de las ventajas del uso de MOF carbonizados y el uso de MOF directo se muestran en el Esquema 1.



Esquema 1. Ventajas del uso directo de MOF y MOF carbonizados [37]

Como sabemos, hoy en día las principales fuentes de emisión de azufre se tienen lugar en las refinerías [38], por lo que la eliminación de azufre es importante para la industria de refinación de petróleo [39]. De manera general las regulaciones de las agencias de protección ambiental han restringido el contenido de azufre a menos de 15 ppm [40-41].

Por lo tanto, la desulfuración por adsorción es una manera más económica y eficiente, debido a la baja necesidad de energía [42], en comparación a las otras técnicas descritas anteriormente, ya que no se requiere de altas presiones de hidrógeno u oxígeno y no se limita a altas temperaturas [43].

2.2 Investigaciones de los MOF para la desulfuración por adsorción: Síntesis, estructura, caracterización, capacidad de adsorción y pruebas de desulfuración

Se han trabajado con diversos materiales para la eliminación de azufre proveniente de los combustibles, por ejemplo, soportes porosos como sílice y alúmina, óxidos mixtos, carbón activado (AC), aerogeles de carbono (CA), grafeno y entre ellos los MOF [44-45]. Se ha hallado que algunos MOF crean sitios de metal coordinadamente insaturados (abiertos), dándole carácter ácido de Lewis, por lo cual pueden ser considerados apropiados para el proceso de sorción [46-47]

En el artículo *“Alto rendimiento de eliminación de azufre orgánico de una red metal-orgánica a base de cobalto”* [48] se sintetizó un nuevo MOF a base de Cobalto $[\text{Co}_6(\text{oba})_6(\text{CH}_3\text{O})_4(\text{O})_2]_n \cdot 3\text{DMF}$, el cual nombraron TMU-11 (nombre originado del lugar de síntesis: Tarbiat Modares University), para la adsorción de dibenzotiofeno (DBT). La estructura del TMU-11 se muestra en la Fig.13.

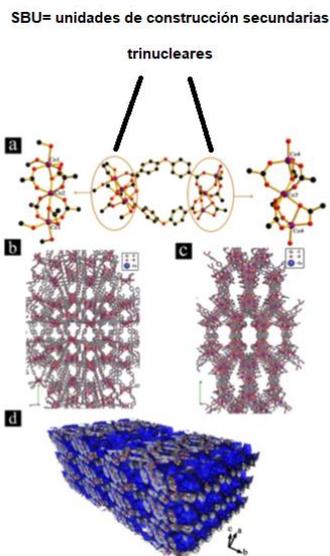


Fig. 13. Vista de la representación de TMU-11 [48]

Este compuesto fue sintetizado por el método solvotermal utilizando un ligando de dicarboxilato no lineal: OBA donante de oxígeno (H_2O_{ba} = 4,4 ácido-oxybisbenzoico), con un número de coordinación insaturado alrededor del metal Co como el sitio activo (Fig.14).

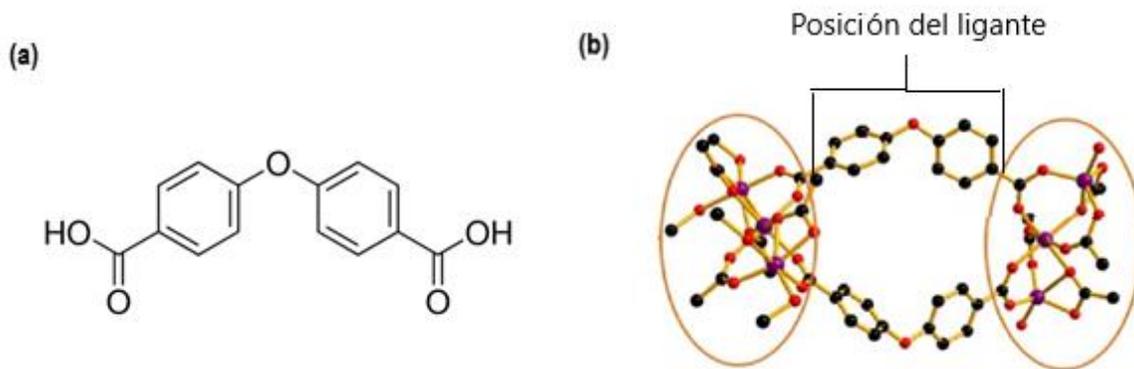


Fig. 14. a) Molécula de H_2O_{ba} = 4,4 ácido-oxybisbenzoico [49] y b) posición del ligante H_2O_{ba} = 4,4 ácido-oxybisbenzoico en el TMU-11 [48]

Dentro de las pruebas de adsorción, el TMU-11 de 500 ppm de dibenzotiofeno disuelto en n-dodecano logro adsorber 825 mgS/g, con 30 mg de material adsorbente en 60 min aproximadamente, es decir, cuando 30 mg de adsorbente fue empleado, la eliminación de azufre de DBT alcanzo un 94% en 60 min. También se utilizó 50 mg de adsorbente bajo las mismas condiciones de reacción y la eliminación de DBT mejora con una remoción de azufre del 95.6%. Sin embargo, se observó que, a medida que la cantidad de adsorbente aumenta (> 50 mg), la eliminación de azufre no aumentó significativamente (Tabla 3), por lo que se eligió 30 mg como la cantidad adecuada para los procesos de experimentación.

Tabla 3. Efecto de la cantidad de TMU-11 como adsorbente en ADS. Condiciones de adsorción: DBT (500 ppm), $t = 60 \text{ min}$, $T = 60^\circ\text{C}$, $V=50 \text{ mL}$. C_e =Concentración final de DBT [48]

Entrada	Dosis de adsorbente (mg)	C_e (ppm)	Remoción de Azufre (%)
1	0	~ 500	~ 0
2	10	340	32
3	20	125	75
4	30	30	94
5	50	22	95.6

Finalmente, dentro de las propiedades texturales que posee el TMU-11, tiene un área de superficie Brunauer - Emmett - Teller (BET) de 630 m²/g (Fig.15).

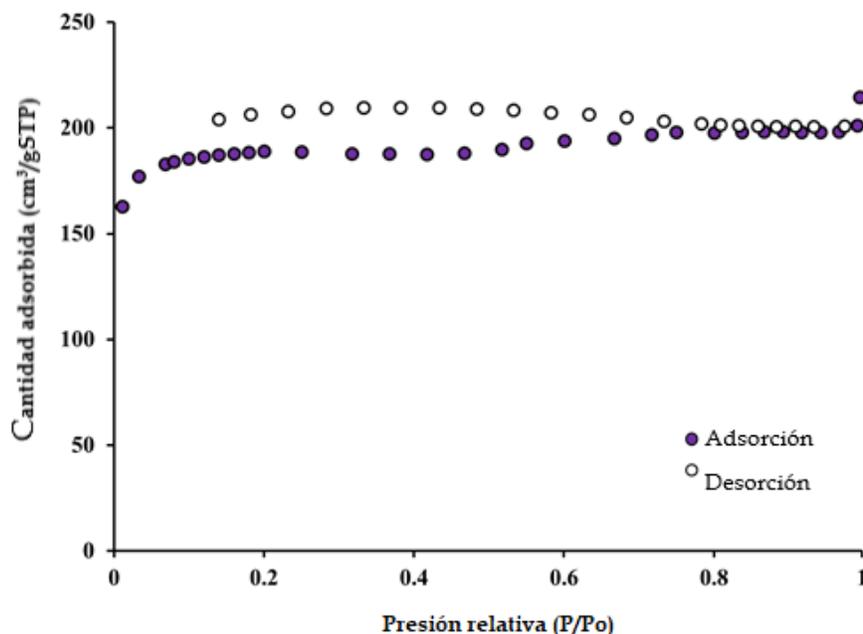


Fig. 15. Isotermas de adsorción de N_2 recolectadas a 77 K de TMU-11 [48]

En el siguiente trabajo titulado “Comportamiento de adsorción de redes metal-orgánicas para azufre tiofénico a partir de diésel” [50] se trabajó con cuatro redes metal orgánicas utilizando dos centros metálicos diferentes (Cu^{2+} y Cr^{3+}) y dos diferentes ligandos orgánicos (BTC= Ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico y BDC= Ácido tereftálico) para la adsorción de dibenzotiofeno (DBT), benzotiofeno (BT) y 3-metiltiofeno (3-MT), para fines de este trabajo se analizará la molécula más grande: dibenzotiofeno, ya que es de las más difíciles de remover.

Las pruebas de adsorción se realizaron disolviendo los aceites diésel modelo: DBT, BT o 3-MT en n-octano, respectivamente, con un contenido inicial de azufre de 1000 ppm, de manera general las pruebas de adsorción se realizaron con cierta cantidad de aceite modelo y se mezcló con el adsorbente, en el reactor de vidrio bajo agitación y variando la temperatura de 20 a 60°C.

Como se muestra en la Fig.16, la adsorción de DBT a 30°C variando la relación de masa de aceite a MOF: $m(\text{aceite})/m(\text{MOF})$ de 50 a 250 g, el MOF Cu-BTC (comúnmente conocido como HKUST-1, Fig.17a y Fig.17b) presenta la mejor capacidad de adsorción con 56.1 mgS/g, seguido de Cr-BDC y Cr-BTC (MIL-100) con 41.0 y 30.7 mgS/g MOF y por el contrario, Cu-BDC muestra una adsorción insignificante.

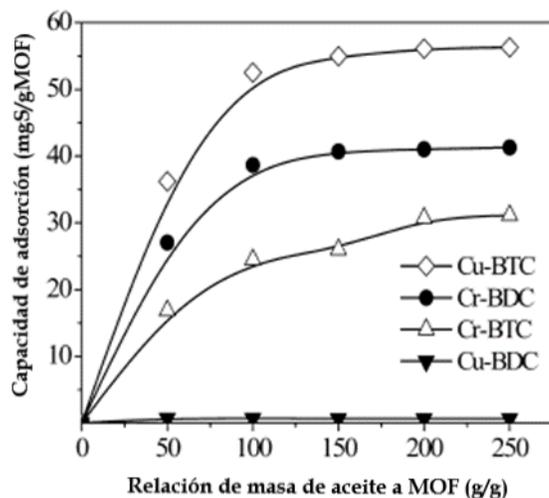


Fig. 16. Capacidades de adsorción de Cu-BTC (HKUST-1), Cr-BDC, Cr-BTC y Cu-BDC para el DBT, a $t=60\text{min}$ y 30°C [50]

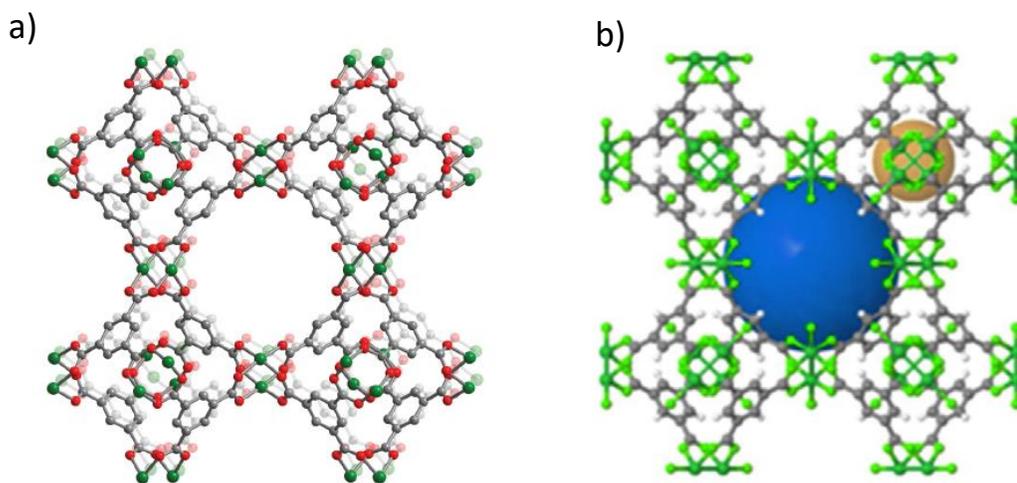


Fig. 17. a) Estructura del MOF Cu-BTC (HKUST-1) y b) Poros representados por esferas azul y amarilla del HKUST-1 [50]

Por lo general, se sabe que la adsorción de un adsorbente está relacionada con su área de superficie o volumen de poros [50]. Sin embargo, Zhang demostró por medio de estos cuatro tipos de MOF que ninguna de estas correlaciones se mantiene en su estudio. Este fenómeno también fue descubierto en otros estudios reportados con MOF para la desulfuración de combustibles [51-52].

Lo que se descubrió fue que en los MOF la interacción química es la que juega un papel importante en el proceso de adsorción de azufre más que la interacción física, es decir, la influencia de la superficie no es observada.

En este estudio las diferencias de adsorción entre los cuatro MOF: Cu-BTC, Cr-BDC, Cr-BTC y Cu-BDC, se pueden interpretar de la siguiente manera: la pobre adsorción de Cu-BDC para DBT se puede deber a su estructura única y por lo tanto diferente de los otros tres MOF, es decir, el Cu-BDC tiene una geometría, de acuerdo con los autores, laminar que forma dos túneles dimensionales [53], como se muestra en la Fig.18.

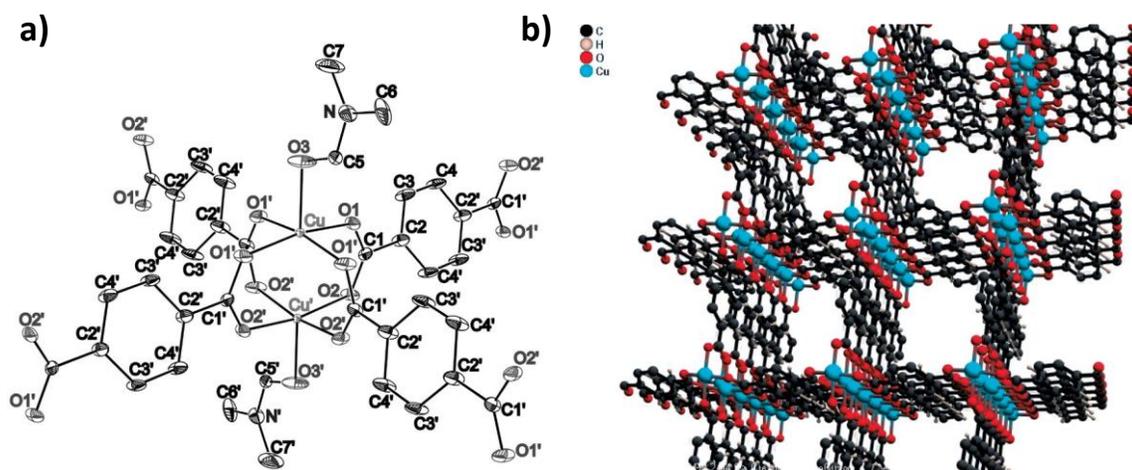


Fig. 18. a) La estructura cristalina para Cu (tpa) · (dmf) ilustra las propiedades laminares de la estructura y b) Vista hipotética de la estructura de Cu (tpa) desolvatada, que ilustra el apilamiento de estructuras laminares que están unidas covalentemente en el plano (001) para formar canales asociados que proporcionan el área de superficie alta [53]. Nota: tpa=DTC=Ácido tereftálico

En cuanto a los otros tres MOF: Cr-BTC (Fig.19), Cu-BTC (Fig.17), Cr-BDC (Fig.20), éstos son coordinado en tres dimensiones para crear cubos vacíos con grandes poros cuadrado [54-55]. Asimismo, la adsorción de compuestos tiofénicos sobre óxidos metálicos se realiza principalmente a través de una interacción ácido-base de Lewis y complejación π [56]. Por lo tanto, la razón de la mayor adsorción de Cu-BTC en comparación con Cr-BDC y Cr-BTC puede estar en los diferentes centros metálicos.

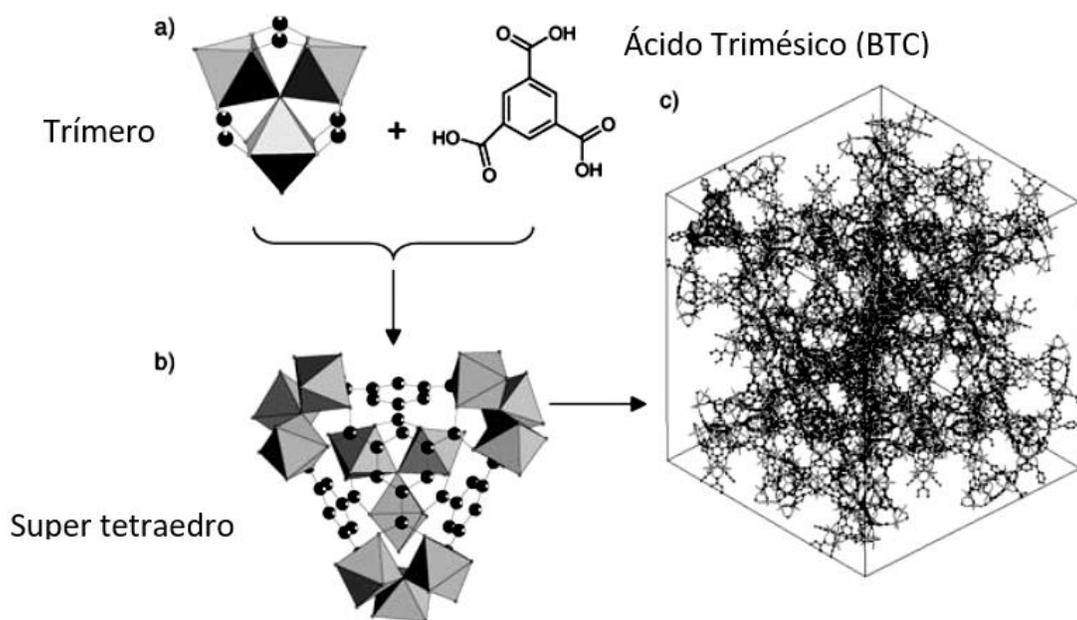


Fig. 19. Estructura del Cr-BTC (MIL-100); a) El bloque de construcción original con un trímero de octaedro metálico quelado por tres funciones carboxílicas. b) El ST formado mediante el uso de ácido trimésico (BTC), que ocupa las caras de ST. c) Vista de bola y palo de una celda unitaria de MIL-100; un super tetraedro se representa usando octaedros para una mejor comprensión. Las moléculas de agua libre se han omitido para mayor claridad [54]

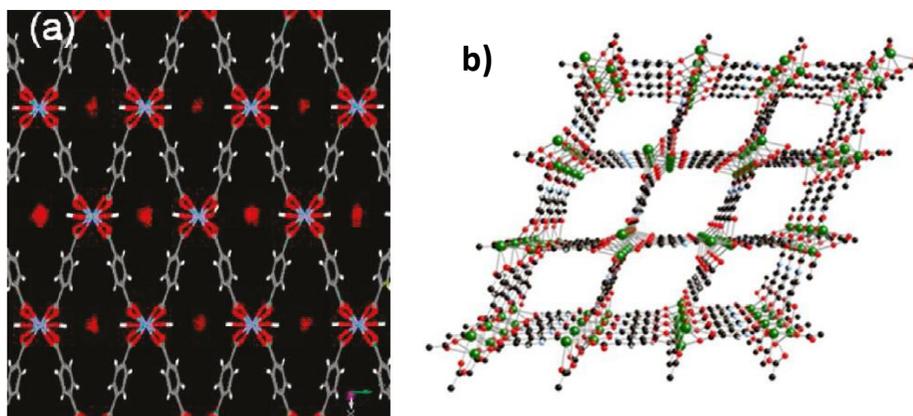


Fig. 20. a) Estructura del Cr-BDC (MIL-53) visto en 2D [61] y b) Estructura del Cr-BDC (MIL-53) visto en 3D [56]

En la Tabla 4 se resumen las áreas superficiales (BET), el volumen de poro, así como tamaño de poro para cada MOF:

Tabla 4. Área de superficie y volúmenes de poros para los cuatro MOF [50]

MOF	BET (m ² /g)	Volumen de Poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro(Å)
Cr-BDC	1511.281	0.744	8.6/9.4
Cr-BTC	2116.886	0.715	25/29
Cu-BDC	507.621	0.342	6
Cu-BTC	1601.385	0.786	6.1

En el trabajo “Un material metal-orgánico compuesto, con alta adsorción selectiva para dibenzotiofeno” [57] se sintetizó el MOF-101 dopado o bien modificado con el ion Ag⁺, en este artículo vemos lo que es la introducción de otro metal en la red. En particular el trabajo tuvo como objetivo promover una adsorción selectiva del compuesto de azufre dibenzotiofeno y asimismo se comparó esta capacidad de adsorción con el MOF-101 sin modificar.

El MOF-101 ($\text{Cu}_2[\text{o-Br-C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2)_2]_2(-\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMF})_8(\text{H}_2\text{O})_2$) fue sintetizado por el método solvotermal (70°C durante 24 h), usando como ligante el ácido 2-bromo tereftálico ($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{Br}$) y Cu como centro metálico, tiene una estructura en capas formada por apilamiento de hojas con canales en forma de hendidura (Fig.21a), su red se puede observar en la Fig.21b.

Por otra parte, para la síntesis del MOF-101 modificado con iones Ag^+ , éstos colocados uniformemente en la capa intermedia y superficie del MOF-101, denominado como $\text{Ag}^+/\text{MOF-101}$ (Fig.21c), fue tomando como base el MOF-101. Se prepararon soluciones de 0.02 g, 0.05 g y 1.0 g de AgNO_3 y cada cantidad fue mezclada en 20 ml de DMF, posteriormente se hicieron reaccionar 0.1 g de MOF-101 con las soluciones preparadas de AgNO_3 , colocando la mezcla resultante en una autoclave con revestimiento de teflón, la mezcla reacciono a 70°C durante 8 h.

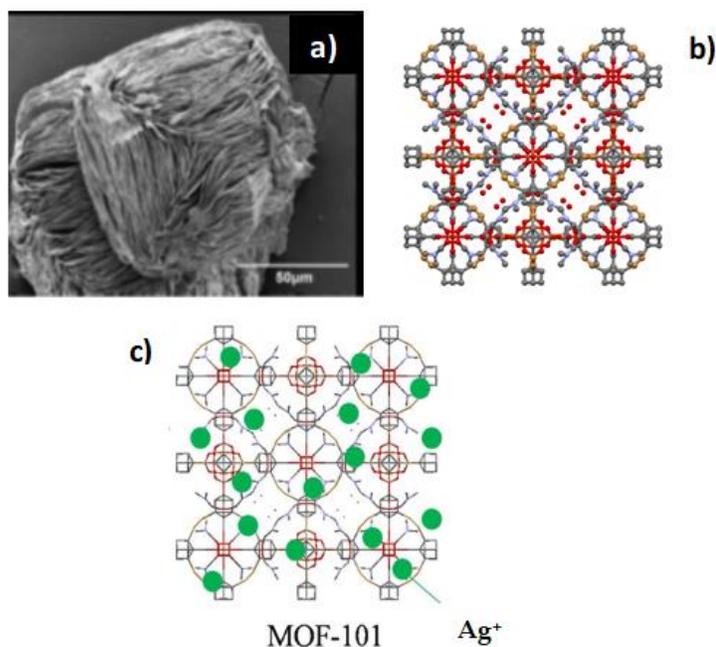


Fig. 21. a) Micrografía del MOF-101, b) Red del MOF-101 y c) Estructura del MOF-101 modificado con iones Ag^+ en la superficie [57]

Los MOF compuestos con diferentes relaciones de masa de $\text{AgNO}_3/\text{MOF-101}$ (0.02, 0.05, 0.1) se denominaron $\text{Ag}^+/\text{MOF-101}$ (L), $\text{Ag}^+/\text{MOF-101}$ (M) y $\text{Ag}^+/\text{MOF-101}$ (H). En la Fig.22 podemos observar mediante un mapeo elemental (EDS) cómo es que queda la distribución de los iones Ag^+ en el material adsorbente.

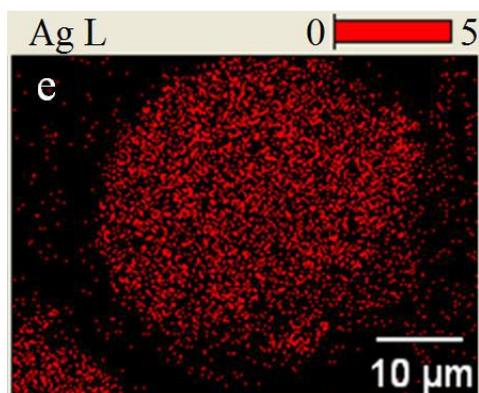


Fig. 22. Mapeo EDS de Ag (puntos rojos) en $\text{Ag}^+/\text{MOF-101}$ [57]

Las pruebas de adsorción consistieron en disolver el dibenzotiofeno en n-octano (solución A). Para cada respectivo adsorbente se usó casi la misma cantidad de MOF-101: 5.0 g MOF-101, 5.1 g $\text{Ag}^+/\text{MOF-101}$ (L), 5.2 g $\text{Ag}^+/\text{MOF-101}$ (M) y 5.3 g $\text{Ag}^+/\text{MOF-101}$ (H), cada uno se agregó en matraces llenos con 10 g de 50 ppm de solución A, bajo agitación a presión atmosférica y 30°C por 24 h.

Los resultados que obtuvieron se muestran en la Tabla 5, donde se observa que el mejor adsorbente fue el $\text{Ag}^+/\text{MOF-101}$ (M) ya que la concentración de azufre (solución A) se redujo de 50 ppm a 10.2 ppm. Los autores deducen que existe una interacción favorable entre el ion Ag^+ cargado y el DBT adsorbido.

Interpretando un poco más a detalle el proceso de desulfuración, Guan y colaboradores explican que de acuerdo al concepto de Pearson de ácidos-bases duros y blandos, los iones centrales Cu^{2+} en MOF-101 no actuaban como ácido blando y no había atracciones especiales para DBT, mientras que el ion Ag^+ , como ácido blando, era más atractivo para la DBT de base blanda, también la carga de Ag^+ mejoró el campo eléctrico generado por la red y fortaleció las interacciones electrostáticas entre la red y el DBT, y finalmente por la polarización de DBT ($23.9 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$), por lo que las fuerzas de dispersión también favorecieron la adsorción de DBT.

Pero, por otra parte, si observamos la Tabla 5, existe una disminución de la capacidad de adsorción del Ag^+ /MOF-101 (ya sea L, M, H) con respecto al MOF-101, esto de acuerdo con los autores se relacionó con la concentración de DBT en los aceites modelo, ya que los experimentos de desulfuración se llevaron a cabo a una concentración muy baja, en la que el MOF-101 era excesivo y proporcionaba suficientes sitios de adsorción para DBT. Por lo tanto, la pérdida de sitios de adsorción de Ag^+ /MOF-101 causada por cargas de los iones Ag^+ no influyeron en la adsorción de DBT, es decir, la adsorción se llevó más por el lado de los iones Ag^+ , como se explicó anteriormente.

Tabla 5. Experimentos de desulfuración profunda para DBT [57]

Adsorbentes	Masa de adsorbentes (g)	$m_{\text{MOF-101}}/m_{\text{aceite}}$ (%)	C_0 (ppmWS)	C_i (ppmWS)
MOF-101	5	50	50	14.4
Ag^+ /MOF-101(L)	5.1	50.3	50	11.5
Ag^+ /MOF-101(M)	5.2	50.2	50	10.2
Ag^+ /MOF-101(H)	5.3	49.6	50	13.6

Nota: C_0 , corresponde a la concentración inicial del compuesto de azufre a adsorber y C_i corresponde a la concentración final del compuesto de azufre adsorbido

En la Fig.23 se muestra las isothermas de adsorción-desorción de N₂ para el MOF-101 y Ag⁺/MOF-101 a 77 K, respectivamente.

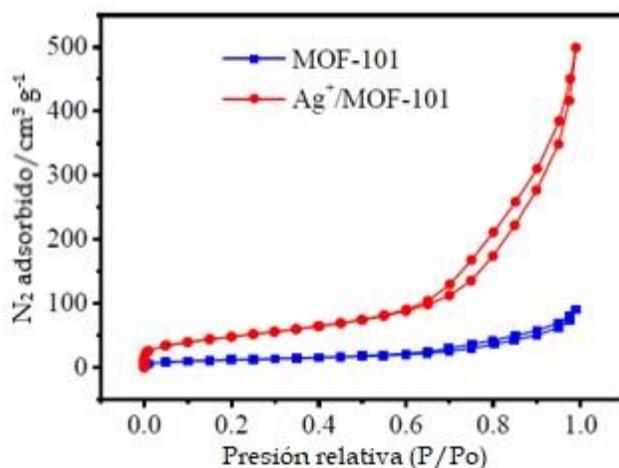


Fig. 23. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de MOF-101 y Ag⁺/MOF-101 a 77 K [57]

2.3 Investigaciones de los materiales carbonoso poroso para la desulfuración por adsorción: Síntesis, estructura, caracterización, capacidad de adsorción y pruebas de desulfuración

En los siguientes artículos, muestran absorbentes con materiales porosos carbonosos, es decir, al MOF se le realiza un tratamiento térmico para llevarlo a un material a base de carbono.

El artículo "Cu, carbono poroso bimetalico derivado de MOF embebido en Zn para la desulfuración por adsorción" [58] Huo y col. sintetizaron un material carbonoso a base del ZIF-8, pero con incrustaciones de nanohojas de óxido de Cu previamente cultivadas (CuZn@C) seguido de una carbonización, como se muestra en la Fig.24 a y b, para la adsorción de dibenzotiofeno.

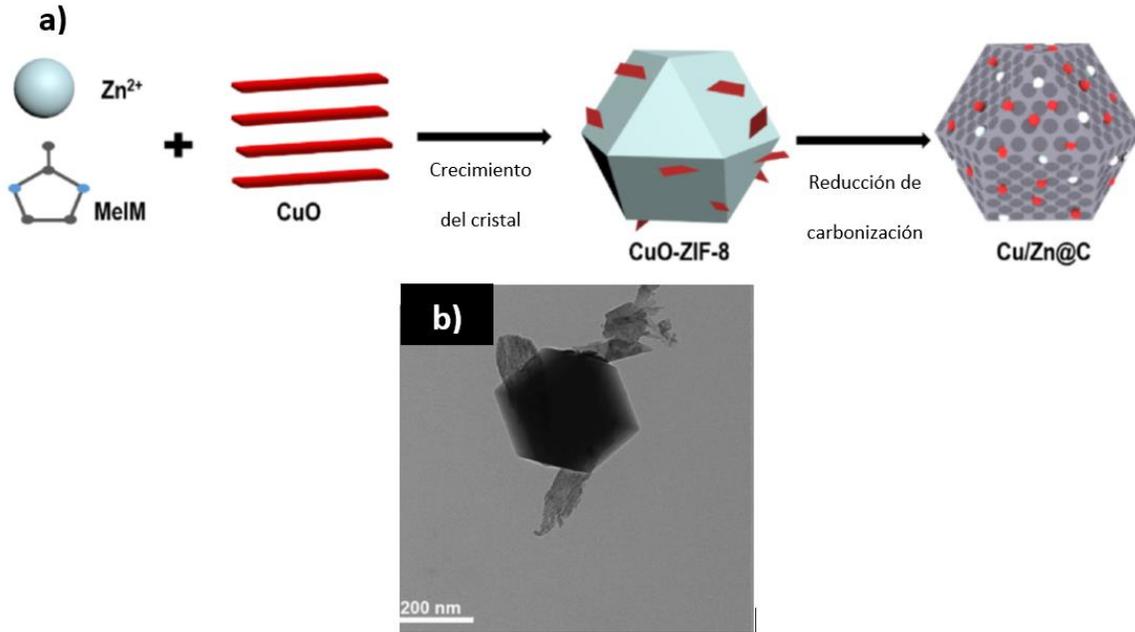


Fig. 24. a) Síntesis de CuZn@C y b) Material carbonoso a base del ZIF-8, con incrustaciones de nanohojas de óxido de Cu (CuZn@C) [58]

Como se ha mencionado anteriormente, se ha descrito que la introducción de metales de transición, por ejemplo: Cu, Zn, Co y Ni, en carbonos porosos mejora aún más las capacidades de adsorción, ejemplo de esto lo encontramos también en el artículo “Energía de activación por desorción de dibenzotiofeno en los carbonos activados modificados por diferentes soluciones de sales metálicas” [59], de manera general el trabajo consistió en impregnar cinco iones metálicos diferentes (Ag, Zn, Ni, Cu y Fe) en los canales de los poros de un material carbonoso (carbón activado).

De acuerdo con Huo y col. algunas de las desventajas de usar este tipo de material carbonoso proveniente del carbón activado como soportes para adsorbentes bimetalicos, generalmente causa morfologías heterogéneas con autoagregación y distribuciones no uniformes de los metales introducidos, esto debido a su método de preparación. Además, de que la naturaleza del Cu(I) se oxida fácilmente a Cu(II), lo que impone requisitos sobre las selecciones de soportes adsorbentes.

Entre los iones de metales de transición, los sitios de Cu(I) presentan una actividad prominente para las especies de azufre, originadas a partir de formaciones de complejación π con compuestos de azufre tiofenico [58]. En consecuencia, los desarrollos de adsorbentes de carbono poroso bimetálicos que contienen Cu con buenas distribuciones de metales activos y propiedades estables son muy deseables.

En este trabajo, CuZn-bimetal incrustado carbono poroso (CuZn@C) con una temperatura de calcinación de 800°C y una relación de Cu-Zn de 0.05, fue el que obtuvo la mejor capacidad de adsorción, ya que de 500 ppm de azufre (benzotiofeno disuelto en n-hexano) adsorbió 60 mgS/g (Fig.25).

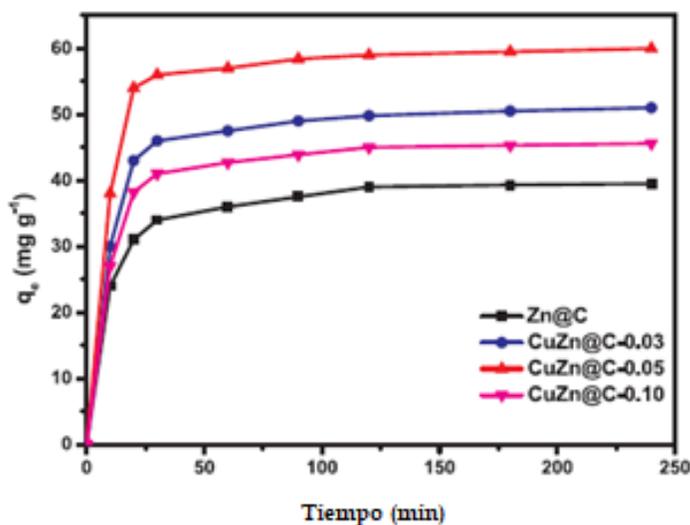


Fig. 25. Capacidades de adsorción de los diferentes adsorbentes sintetizados [58]

El rendimiento de la desulfuración por adsorción se explica, de acuerdo con los autores, a partir de buenas propiedades de textura y por la cantidad de introducción adecuada de Cu en el material. Por otro lado, algunos documentos informan y verifican que Cu(I) con la órbita vacía *s* más externa es inclinada a interactuar con DBT que tiene electrones, lo que puede mejora de manera efectiva el rendimiento de ADS, pero en su experimentación obtuvieron lo contrario, ya que en el resultado de la muestra de CuZn@C-0.10, es decir con un alto valor de ICu(I), presenta una baja capacidad de adsorción de DBT, y esto es debido a que la introducción excesiva de especies de Cu en el material conducen a una agrupación de partículas metálicas y por lo tanto un bloqueo de poros, lo que resulta en la disminución de las cantidades de sitios activos metálicos y accesibilidad reducida a éstos (Fig.26).

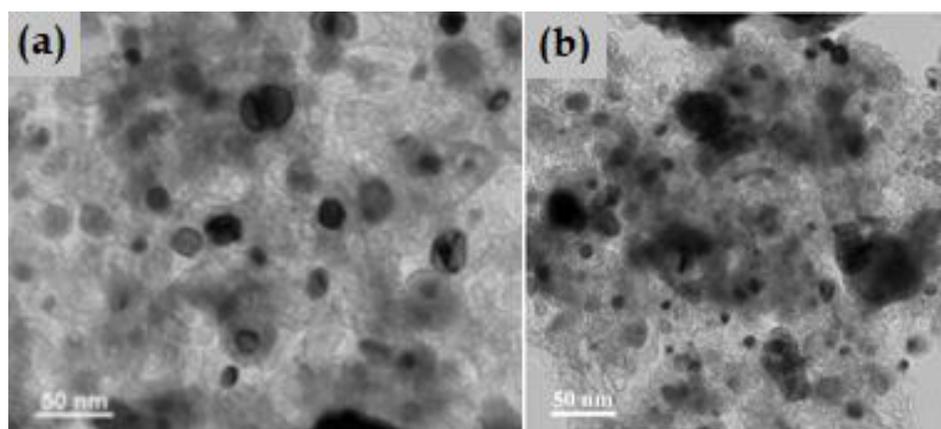


Fig. 26. Imágenes TEM. Comparación entre el adsorbente a) CuZn@C-0.005 y el adsorbente b) CuZn@C-0.10 [58]

Las propiedades texturales del CuZn@C, se presentan en la Fig.27, cada muestra exhibe isoterma tipo I con una absorción aguda a presiones parciales de N₂ relativamente bajas ($P/P_0 < 0.1$) y una histéresis bien definida en $P/P_0 = 0.4-1.0$, lo que sugiere la coexistencia de microporos (1.3 nm) y mesoporos (2.4 a 8.2 nm).

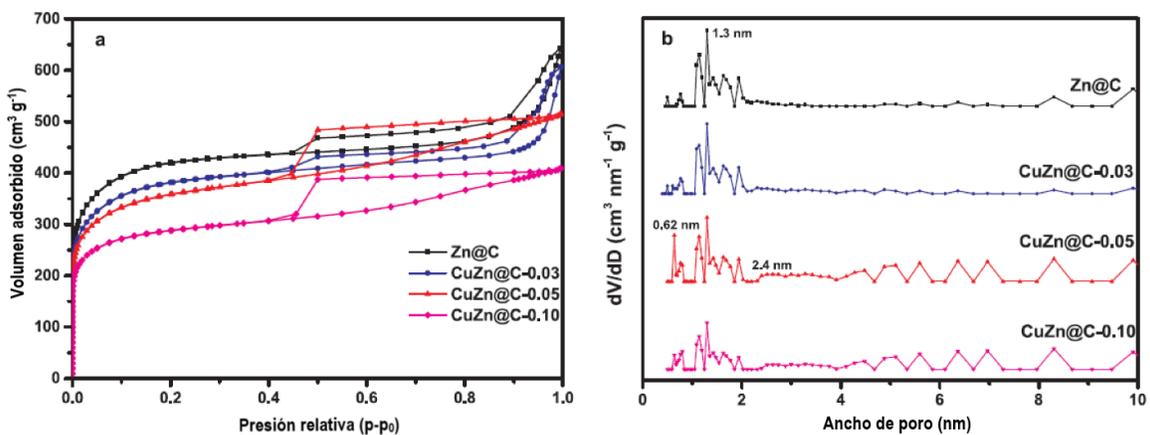


Fig. 27. a) Isothermas de adsorción-desorción de N_2 ; b) Curvas de distribución de tamaño de poro NL-DFT de Zn@C y CuZn@C-n ($n = 0.03, 0.05$ y 0.10) [58]

En el siguiente artículo “Desempeño de desulfuración por adsorción de carbonos porosos de Zn/Co derivados de estructuras bimetalicas orgánicas” [60] se sintetizo un material carbonoso mediante dos ZIF: ZIF-8 y ZIF-67, que consta de iones Zn^{2+} y Co^{2+} , para la adsorción de dibenzotiofeno (Fig.28)



Fig. 28. Esquema para la obtención del material adsorbente y adsorción del dibenzotiofeno [60]

El producto obtenido se denoto como Zn/Co@C, la relación molar de Zn a Co en la síntesis del bimetá-MOF fue de 1:1. A manera de comparación se sintetizaron por separado los ZIF empleados: ZIF-8 y ZIF-67, las tres muestras por separado se metieron a un horno tubular y se calentó a temperaturas de 600, 700, 800 y 900°C durante 5 h en atmósfera de N₂, para obtener los adsorbentes porosos.

En la Fig.29 se pueden observar los patrones de difracción (DRX), en estos se detectan dos picos de difracción característicos a $2\theta = 36.5^\circ$ y 42.3° , estos corresponden al CoO, respectivamente. Para el adsorbente Zn/Co@C-600, se asignan ocho picos de difracción pertenecientes a ZnO.

Teóricamente, los materiales Zn/Co@C-T (T = 700, 800 y 900) contenían el elemento Zn, pero sólo la fase de cobalto aparece en el patrón XRD, esto se puede explicar por la evaporación masiva del elemento Zn debido a un punto de ebullición es más bajo durante el proceso de carbonización dando como resultado una cantidad indetectable para el análisis DRX. También, las muestras presentan dos picos amplios a $2\theta = 24^\circ$ y 43° , que corresponden exactamente a las señales de los carbonos amorfos.

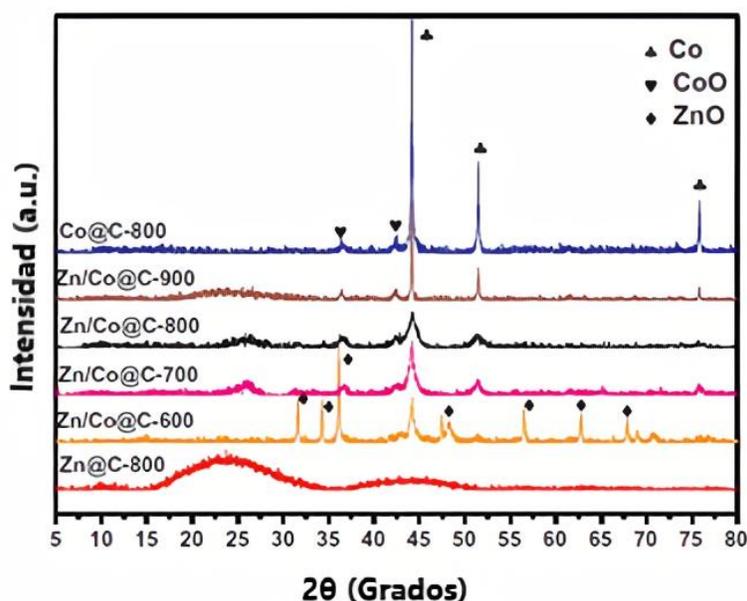


Fig. 29. Materiales de carbono poroso preparados a diferentes temperaturas [60]

En la Fig.30, se muestran las morfologías del adsorbente Zn/Co-MOF caracterizado por SEM. Como se muestra en la Fig.30a, el material adsorbente Zn/Co-MOF conserva la morfología regular del dodecaedro, y en la Fig.30b se muestran las imágenes de mapeo elemental de Zn/Co@C-800, observando una buena distribución de los metales Zn y Co en el material carbonoso.

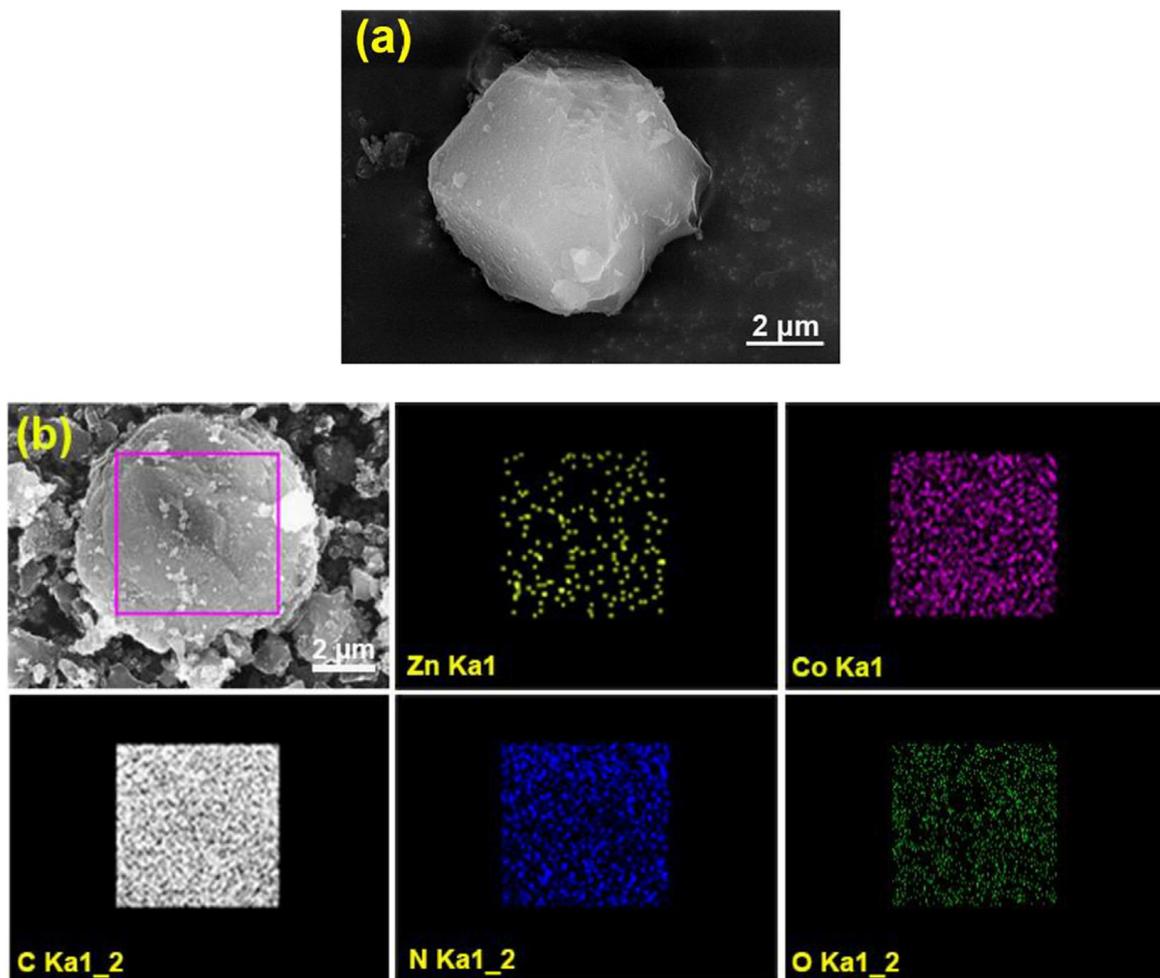


Fig. 30. a) Imagen SEM de Zn/Co-MOF; b) Imagen SEM e imágenes de mapeo elemental de Zn/Co@C-800 [60]

Por otro lado, en la Fig.31, se muestran las imágenes TEM de Zn/Co@CT (Fig.31a, b, c y d), Co@C-800 (Fig.31e) y Zn@C-800 (Fig.31f). El resultado muestra que algunas nanopartículas de metal son carbonos de grafito estrechamente envueltos y distribuidos uniformemente en matrices de carbono poroso y en las imágenes TEM de Zn/Co@C-800 está provisto de estructuras porosas uniformes y abundantes, que mejoran el área de superficie y los volúmenes de poros de los materiales, dando como resultado buenas propiedades de textura que son beneficiosas para difundir eficazmente compuestos que contienen azufre en los canales de poros y tocar sitios activos de especies que contienen azufre.

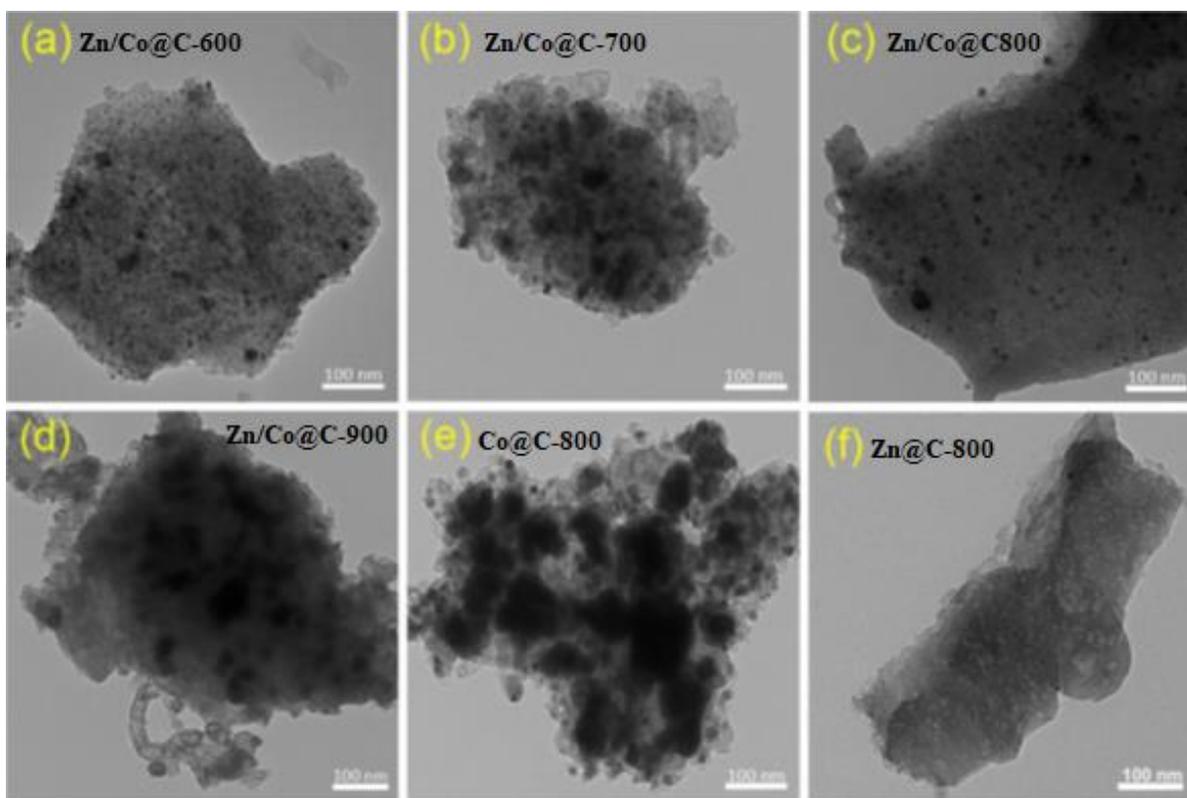


Fig. 31. Imágenes TEM de las muestras sintetizadas [60]

Los procesos de adsorción consistieron en disolver dibenzotiofeno en n-hexano, variando la cantidad de azufre de 50 a 500 ppm, en cada experimento de adsorción se utilizaron 40 mg de adsorbente mezclado con 20 mL de aceite modelo (dibenzotiofeno en n-hexano) y fue agitado continuamente durante 4 h.

Las capacidades de adsorción se muestran en la Fig.32. El mejor adsorbente fue el Zn/Co@C800, teniendo una capacidad de adsorción de 40.6 mgS/g de 500 pmm de azufre. El excelente resultado se atribuye al muy bien ordenamiento y estructura de poros, así como una buena dispersión uniforme de sitios de metales activos de Zn y Co en el Zn/Co@C-800.

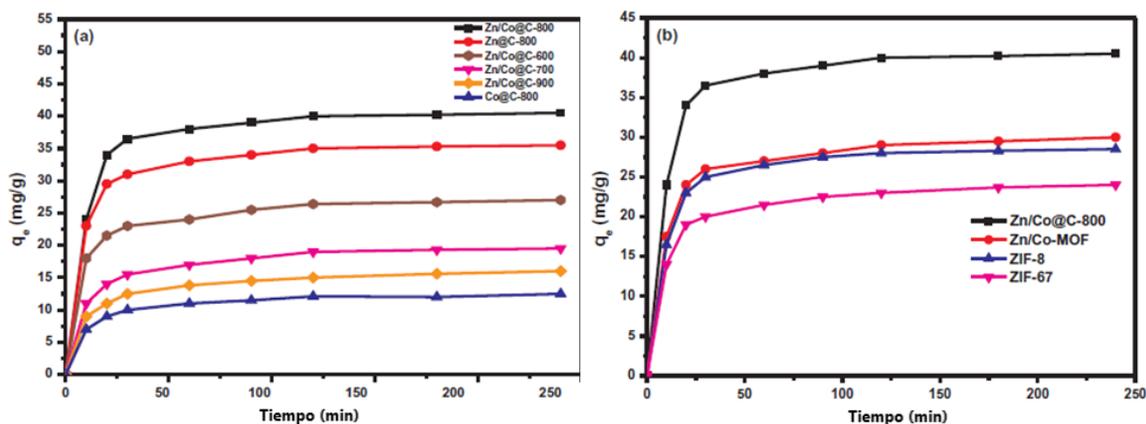


Fig. 32. Capacidades de adsorción de (a) diferentes materiales de carbono y (b) Zn/Co@C-800 y MOF. (Condiciones experimentales: 500 ppm de concentración inicial de azufre, $V(\text{aceite})=20 \text{ mL}$, $m(\text{adsorbente}) = 0.04 \text{ g}$, $T = 298 \text{ K}$, presión atmosférica) [60]

Como se ha mencionado anteriormente, el resultado verifica la hipótesis de que la superficie de carbono con metales mejora la selectividad y capacidad de adsorción para los compuestos de azufre, esto se puede corroborar ya que la superficie y los volúmenes de poros de los Zn/Co@C-800 son menores que los de Zn@C-800 (Fig.33)

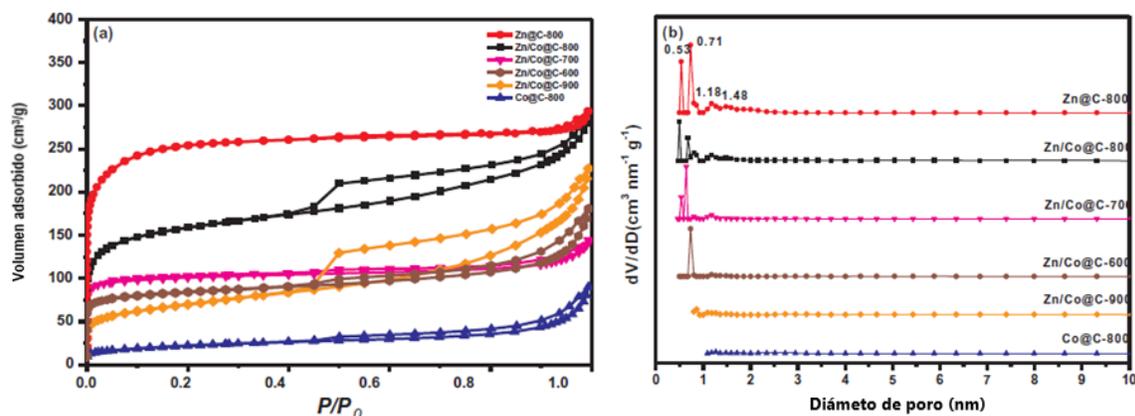


Fig. 33. (a) isothermas de sorción de nitrógeno; (b) curvas de distribución de tamaño de poro NL-DFT de Zn/Co@C-T [60]

En la Tabla 6 se muestra el área de superficie (BET) y los volúmenes de poro para cada muestra.

Tabla 6. Área de superficie BET y volúmenes de poro de las muestras [60]

Muestra	S_{BET} (m ² /g)	S_{mic} (m ² /g)	S_{ext} (m ² /g)	V_{mic} (cm ³ /g)	V_{ext} (cm ³ /g)	V_{total} (cm ³ /g)
Zn/Co@C-600	315.3	225.7	89.6	0.089	0.19	0.279
Zn/Co@C-700	331.3	272.2	59.1	0.13	0.093	0.223
Zn/Co@C-800	531.1	307.4	223.6	0.147	0.302	0.449
Zn/Co@C-900	238.7	62.7	176	0.031	0.321	0.352
Zn@C-800	839.2	645.3	193.9	0.306	0.148	0.454
Co@C-800	76.5	8.0	68.5	0.004	0.135	0.139

Finalmente, a manera de ejemplo se muestran trabajos de materiales de carbono poroso provenientes del ZIF-67, en las Fig.34, Fig.35 y Fig.36 se calcina el ZIF-67 a diferentes rangos de temperatura, como podemos observar al someter el ZIF-67 a un tratamiento térmico, se mantiene la estructura porosa mientras que el ligante orgánico 2-metilimidazol se convierte en carbono, y los iones metálicos pasan a ser óxidos metálicos.

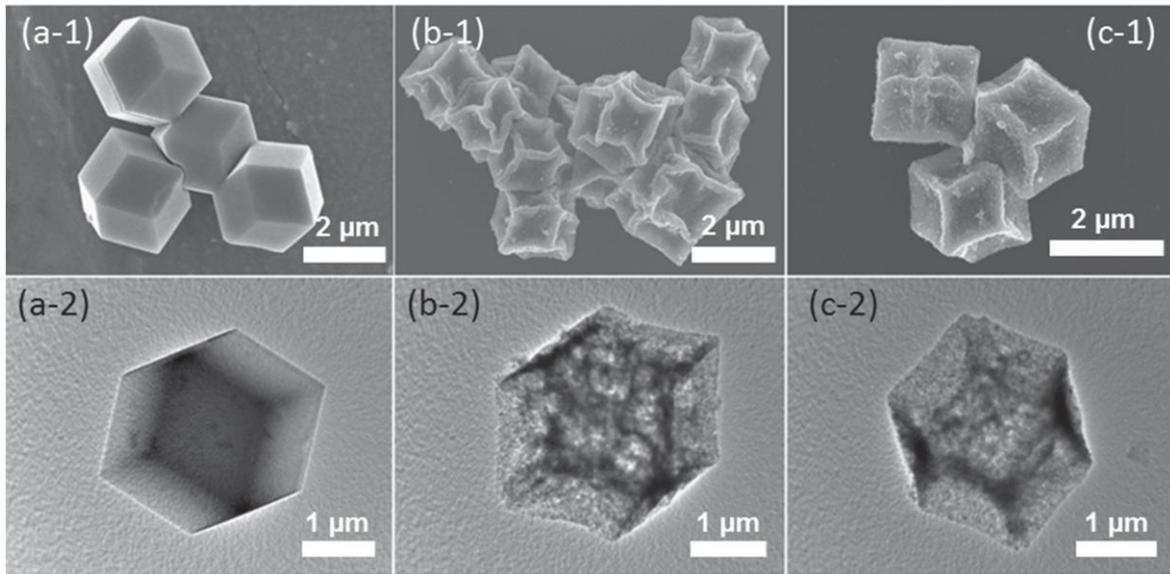


Fig. 34. Imágenes SEM y TEM de (a) cristales ZIF-67, (b) Co/NPC-600 y (c) Co/NPC-800. NPC = carbono nanoporoso [61]

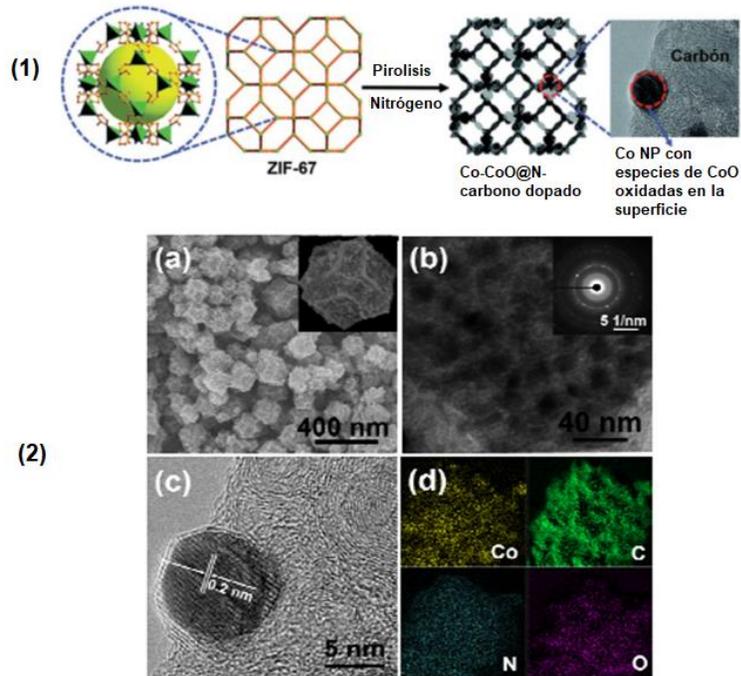


Fig. 35. 1) Representación esquemática de la síntesis de carbono poroso Co-CoO@N dopado y 2) Observación de microestructura para NC-700-3h [62]

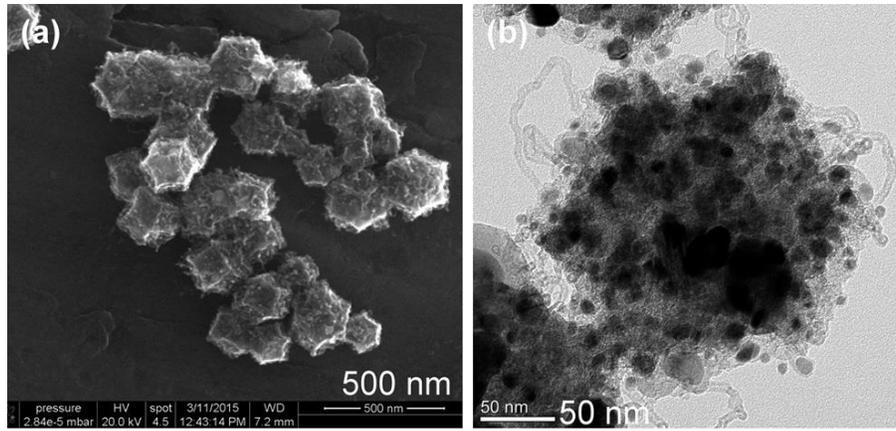


Fig. 36. a) Imágenes SEM y b) TEM de Co/NC a 800°C en un horno programado a temperatura bajo un flujo de H₂/He por 2 horas [63]

3. JUSTIFICACIÓN

El presente trabajo de investigación se desarrolló para llevar a cabo un análisis de información bibliográfica acerca del tema de desulfuración por adsorción para eliminar el azufre que contienen los productos refinados del petróleo, como lo son la gasolina, el diésel y el queroseno, esto con el uso de materiales como lo son las redes metal-orgánicas y materiales carbonosos derivados de la calcinación de éstos.

Como sabemos el uso de combustibles de transporte (gasolina, diésel y combustibles para aviones) contienen una gran cantidad de compuestos orgánicos de azufre, éstos al ser utilizados en las actividades de transporte diarias promueven una importante contaminación del medio ambiente, ya que la combustión de estos emite SO_x, que es un importante contaminante del arie, provocando no solo este tipo de contaminación, sino también repercute en la salud humana.

Actualmente los requerimientos energéticos a nivel mundial se han ido elevando debido a las actividades que implican el consumo de estos, con el paso del tiempo se ha observado nuevas tecnologías energéticas tales como la energía solar, eólica, hidroeléctrica, nuclear y energías renovables, éstas se han desarrollado rápidamente, pero sus bajas eficiencias y los altos costos de construcción limitan su conversión en una forma principal de energía, lo cual complica la viabilidad de utilizar este tipo de recursos. Dentro de la estructura de consumo de energía (Fig.37), el petróleo sigue siendo la fuente predominante de energía en todo el mundo.

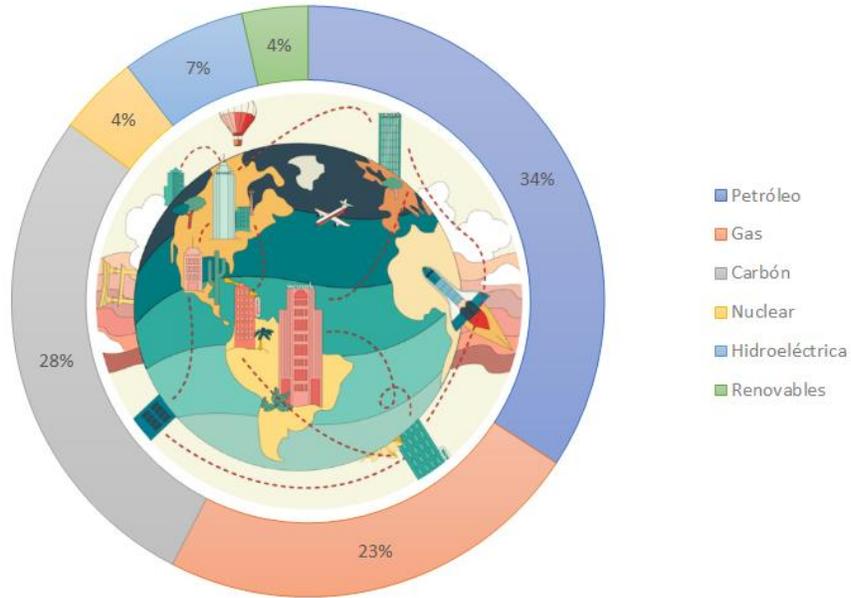


Fig. 37. Estructura mundial de consumo de energía primaria en 2017 [64]

A lo largo de los últimos veinte años, el consumo de energía aumento un 48%, esto a nivel nacional. La gasolina constituye el 56%, el 28% representa al diésel, 10% pertenece al combustóleo y turbosina con el 6%, aproximadamente, esto se observa en el Gráfico 1 [65].

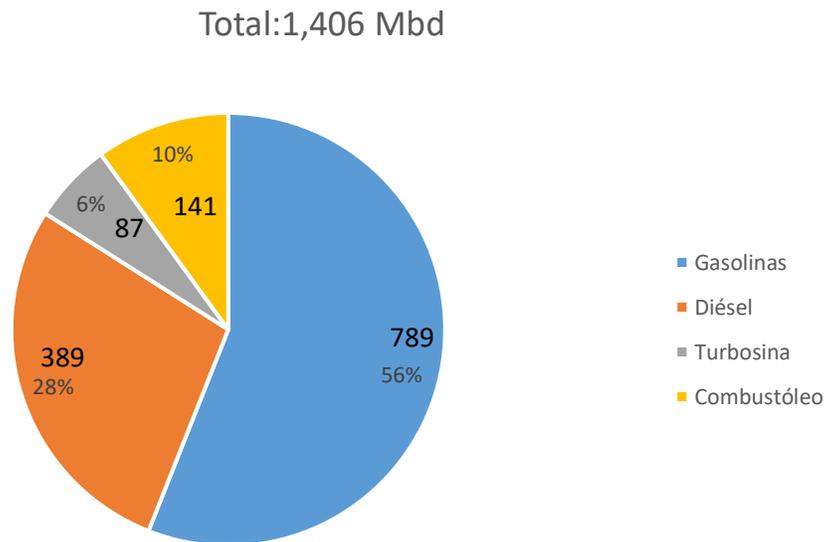


Gráfico 1. México. Demanda de petrolíferos 2018 [65]

A continuación, se describe la demanda de los dos tipos de energía más consumidos a nivel nacional: la gasolina y diésel. La gasolina se situó en 789 Miles de Barriles Diarios (septiembre 2018), el sector de transporte representó el 99.8% del consumo total y la industria petrolera solo el 0.2% [65]. El consumo del diésel fue de 389 Miles de Barriles Diarios (septiembre 2018). En el año 2017, las regiones con mayor consumo de diésel fueron las regiones centro y occidente tuvieron un mayor consumo de diésel: 20,8% y 20,6% [65].

Debido a que existe una demanda importante de estos combustibles de transporte y el petróleo sigue siendo la principal fuente de energía, este trabajo tiene la finalidad de exponer investigaciones que ayuden a proporcionar alternativas de solución frente al problema ambiental ocasionado por el consumo de combustibles provenientes del petróleo. Así mismo la investigación delimitada a la técnica de desulfuración por la técnica de adsorción, busca obtener métodos menos agresivos que impliquen altas presiones y temperaturas de operación en el proceso de desulfuración.

4. HIPÓTESIS Y OBJETIVO

4.1 Hipótesis

Por medio de este estudio se corroborará la adsorción de compuestos sulfurados mediante el uso de redes metal-orgánicas y materiales carbonosos

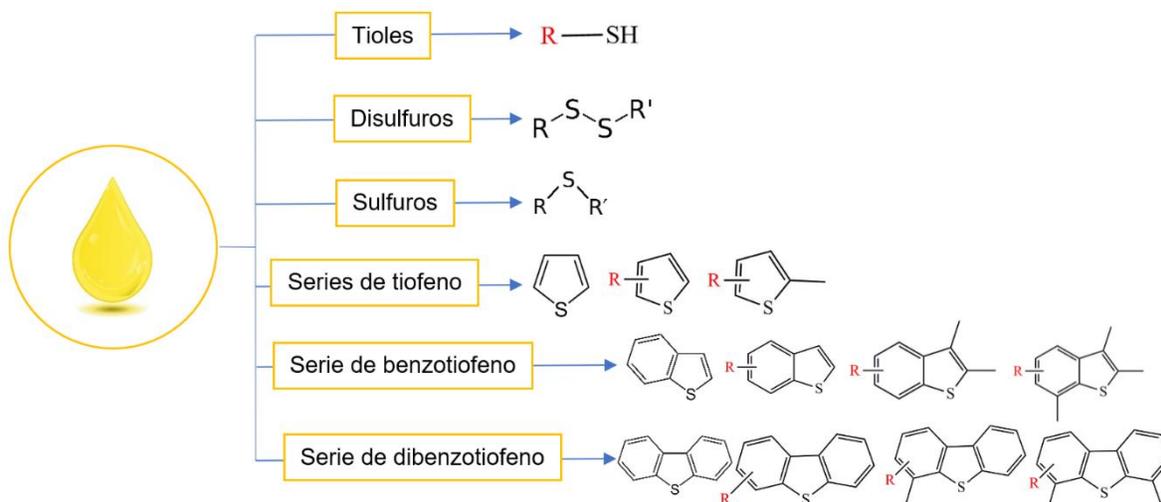
4.2 Objetivo

Analizar investigaciones para la remoción de compuestos sulfurados mediante el uso de redes metal-orgánicas y materiales carbonosos por el método de desulfuración por adsorción.

5. MARCO TEÓRICO

5.1 ¿Qué es la desulfuración?

La desulfuración es un proceso o bien un método que tiene como finalidad eliminar el azufre que se encuentra presente en los productos refinados del petróleo, como lo es el queroseno, la gasolina y el diésel, así como también el azufre presente en el gas natural, éstos contienen compuestos de azufre orgánico como lo son el tiofeno (TH), benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) que es un compuesto de azufre heterocíclico y sus sustituyentes de alquilo como el 4,6-dimetilbenzotiofeno (4,6-DMDBT), siendo este último uno de los más difíciles de remover, en la Esquema 2 se muestran los compuestos típicos sulfurados.



Esquema 2. Compuestos típicos sulfurados [Elaboración propia]

Debido al uso de los combustibles de transporte (gasolina, diésel y combustibles para aviones) ha implicado una importante contaminación del aire y en general del medio ambiente, asimismo tiene afectaciones a la salud humana, esto es debido a que la combustión de estos combustibles emite SO_x (óxidos de azufre), estructuralmente consiste en un átomo de azufre y dos de oxígeno para el caso del dióxido de azufre (SO_2), o bien un átomo de azufre y tres átomos de oxígeno para el trióxido de azufre (SO_3) como se muestra en la Fig.38. Éste se conoce por ser un gas incoloro, con la característica de ser irritante, tiene un olor que se comienza a distinguir en una concentración de 0.3 a 1.4 ppm, en una concentración de 3 ppm es completamente distinguible [66].

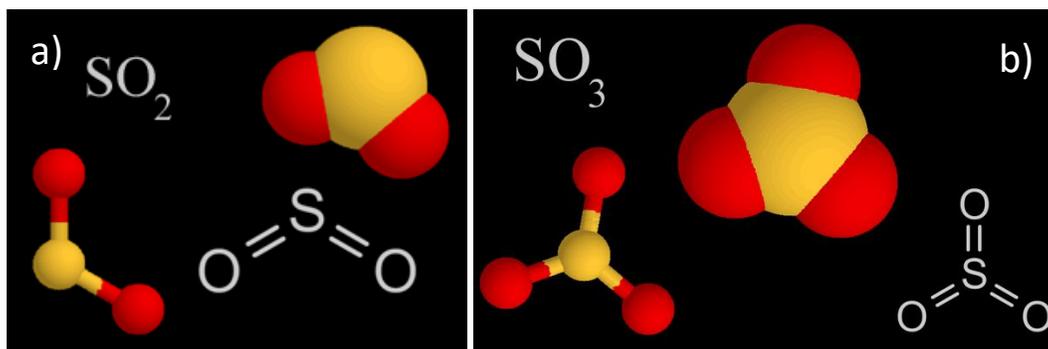


Fig. 38.(a) Molécula de dióxido de azufre (SO_2) y (b) trióxido de azufre (SO_3)

5.2 Propiedades generales de los óxidos de azufre

Dentro de sus propiedades químicas encontramos que es estable, inflamable, no es explosivo, tiene solubilidad en el agua y cuando reacciona con esta forma ácidos corrosivos, como lo es el H_2SO_4 . Como se mencionó anteriormente las emisiones de SO_x tienen efectos en la atmósfera terrestre, esto se debe a que el dióxido de azufre SO_2 reacciona al entrar en contacto con la humedad del aire y se produce ácido sulfúrico H_2SO_4 , lo que conlleva a la formación de lluvia ácida, y por ende provoca la acidificación de las aguas superficiales, destrucción de vida salvaje y bosques, además de ser una de las causas del agotamiento de la capa de ozono.

Además, las emisiones de partículas de sulfato (SPM, por sus siglas en inglés Suspended Particulate Matter) pueden conducir a la formación de cierto tipo de neblina al aumentar la cantidad de partículas suspendidas en el aire y afectar seriamente la salud de la población, ya que si éste es absorbido por el sistema nasal afecta mucosidades y pulmones. La exposición breve a altas concentraciones puede causar irritación de las vías respiratorias, bronquitis, reacciones asmáticas, paro respiratorio y obstrucción bronquial en pacientes asmáticos [67].

Dado lo anterior la desulfuración de los combustibles para el transporte se ha convertido en un tema cada vez más importante en los últimos años en la industria petrolera.

5.3 Técnicas de Desulfuración

Las técnicas de desulfuración habituales de combustibles fósiles o sus derivados son las siguientes:

- ✓ Hidrodesulfuración (HDS)
- ✓ Desulfuración oxidativa (ODS)
- ✓ Biodesulfuración (BDS)
- ✓ Desulfuración por adsorción (ADS)

5.3.1 Hidrodesulfuración

El proceso de hidrodesulfuración, se hace uso de algún tipo de catalizador, el proceso consiste en la reacción del hidrógeno con compuestos organosulfurados, dando como resultado H_2S y compuestos orgánicos [68]. Es la principal tecnología de desulfuración utilizada en la industria.

La HDS puede eliminar los compuestos de azufre molecular pequeños como los tioles y tioéter eficientemente, pero difícilmente puede eliminar el tiofeno y sus derivados como benzotiofeno, dibenzotiofeno, y sus derivados alquilados [68], esta requiere de gran cantidad de energía y condiciones de reacción específicas como la presión, temperatura, la relación hidrocarburo/hidrógeno, así como un diseño del proceso. Es importante señalar que el H_2S generado en la reacción debe ser continuamente eliminado porque podría envenenar el catalizador inhibiendo de esta manera la reacción. Los catalizadores utilizados en la hidrodesulfuración son usualmente sulfuro de Mo o W promovido con Co o Ni, $\gamma-Al_2O_3$ es el material de soporte tradicional de los catalizadores HDS, ya que proporciona una gran superficie y elevadas estabilidades térmicas y mecánicas [69].

5.3.2 Desulfuración Oxidativa

Esta consiste en la oxidación de los compuestos de azufre a sus correspondientes sulfonas, para esto utiliza diferentes oxidantes como lo son el peróxido de hidrógeno, el tertbutil hidroperóxido (TBPH), perácidos y ozono [70].

Esta técnica de desulfuración opera a temperatura y presión suaves. Los oxidantes utilizados en la ODS son el peróxido de hidrógeno H_2O_2 (considerado como oxidante ideal por ser de fácil disponibilidad y económico), el ozono, el oxígeno molecular, el hidroperóxido de terc-butilo, el hidroperóxido de ciclohexanona y el hidroperóxido de cumeno [69]. Entre los catalizadores utilizados encontramos los óxidos metálicos, zeolitas, estructuras organometálicas, polioxometalato y compuestos basados en carbono [71].

Este proceso en la comercialización tiene limitaciones debido a su baja selectividad para oxidar los compuestos de azufre, uno de los obstáculos importantes es la pérdida de rendimiento, gestión de residuos de los compuestos de azufre oxidados, la recuperación y reutilización de oxidantes y catalizadores [69].

5.3.3 Biodesulfuración

Esta técnica hace uso de microorganismos o enzimas como catalizadores para remover los compuestos de azufre. En esta técnica los microorganismos o enzimas se nutren recogiendo o bien alimentándose del azufre proveniente del compuesto organosulfurado como lo es el benzotiofeno, en otras palabras, estos microorganismos de manera selectiva eliminan los átomos de azufre orgánico sin afectar la fracción de hidrocarburo del compuesto orgánico de azufre [69]. El microorganismo usual en este tipo de desulfuración es la bacteria *Rhodococcus Rhodochrous* (MTCC 3552), esta bacteria se nutre del azufre del DBT para dejar como producto final el compuesto 2-hidroxibifenilo.

En esta técnica de desulfuración se tienen limitaciones como el almacenamiento de microorganismos vivos en el entorno industrial, la formación de 2-hidroxibifenilo que es el producto final de la biodesulfuración es tóxico, existe un alto costo de los medios de cultivo para realizar el cultivo de los microorganismos [69], además de un factor importante es que la biomasa microbiana debe resolverse antes de adoptar esta tecnología en la industria por lo que aún se está investigando.

5.3.4 Desulfuración por adsorción

Por otra parte, la desulfuración por adsorción (ADS) es la opción más atractiva, ya que su modo de operación es simple, requiere de condiciones de reacción suaves, es decir, a bajas temperaturas y presiones. Esta técnica se basa en la fuerza de adsorción entre el adsorbente sólido y el adsorbato (compuesto de azufre), por lo que es posible eliminar el compuesto organosulfurado con buena selectividad [72].

La desulfuración por adsorción puede actuar de dos maneras, la primera es la adsorción física en la cual no se rompen ni se forman enlaces químicos, por lo que la molécula que contiene al átomo de azufre se adsorbe en la superficie del material adsorbente o bien dentro de los poros a través de fuerzas débiles como lo son las Van Der Waals. La segunda manera es la adsorción química, en esta los compuestos de azufre se inmovilizan en la superficie adsorbente o dentro de los poros a través de una reacción particular.

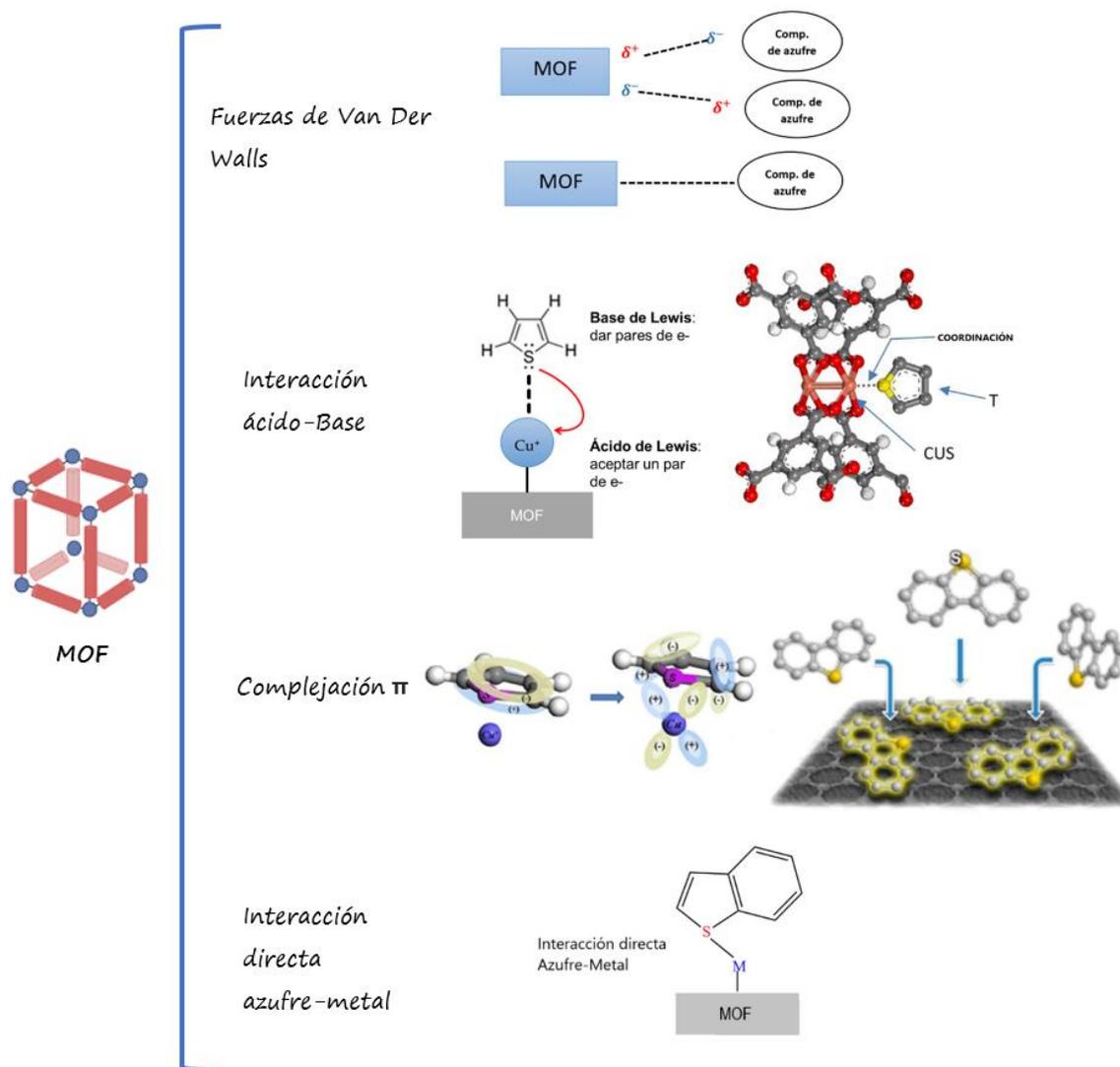
1.3 Mecanismos del proceso de desulfuración por ADS

Como ya se mencionó anteriormente, en el mecanismo del proceso de desulfuración encontramos que la selectividad de los adsorbentes hacia los compuestos de azufre obedece a una interacción física: Fuerzas de Van Der Waals o química: enlaces π y sigma, esto entre las dos especies, la molécula que contiene azufre (adsorbato) y los sitios activos en la superficie del adsorbente [69], como por ejemplo se pueden tener los MOF y los materiales de carbono poroso. Por otro lado, la quimisorción prosigue de la combinación de los mecanismos como interacción ácido-base, complejación π e interacción directa azufre-metal. A continuación, se describen los mecanismos de desulfuración por el método de adsorción:

- i. *Fuerzas de Van Der Waals.* Se ejerce este tipo de interacción entre el MOF y la molécula de azufre, esto mediante atracciones débiles entre una carga parcial positiva δ^+ o parcial negativa δ^- [73], ya sea del MOF o del compuesto de azufre, provocando que se atraigan entre sí debido al efecto electrostático originado por la atracción entre el polo positivo y negativo. En la adsorción, las fuerzas de Van Der Waals solo se llevan a cabo a temperaturas ambiente. Los compuestos en donde no existen interacciones químicas especiales con los adsorbentes pueden ser adsorbidos por las fuerzas de Van Der Waals [74].

- ii. *Interacción ácido-base.* Como se sabe muchos de los MOF pueden actuar como ácidos de Lewis, esto es porque los sitios insaturados coordinados de los MOF (CUS, por sus siglas en inglés Coordinated Unsaturated Sites), pueden aceptar un par de electrones [70]. Por lo tanto, el mecanismo consiste en que los sitios metálicos (Ag, Co, Zn, Cu, Al, Cr, Fe, etc.) de los MOF adsorbentes, actúan como ácidos de Lewis y estos se unen a los átomos de azufre básicos de los compuestos organosulfurados a través de interacciones ácido-base de Lewis [69].
- iii. *Complejación π .* Este tipo de mecanismo comprende la transferencia de electrones de los orbitales π de los heteroanillos de los compuestos de organoazufre a los orbitales "s" vacantes de los átomos de metales adsorbentes, es decir, de los metales de los MOF [69]. También se ha visto que simultáneamente se puede producir una retrodonación (donación π -back) de electrones de los orbitales "d" de los metales adsorbentes a los orbitales π de anti-enlace (π^* vacíos) del heteroanillo del compuesto de azufre orgánico [69-74]. Debido a esto, se tiene la expectativa de que los materiales sintetizados con algunos de los metales del bloque d adsorban preferentemente compuestos sulfurados, ya que, como se mencionó anteriormente los metales del bloque d y sus cationes son capaces de realizar un mecanismo de complejación π . Cabe destacar que, en ese tipo de mecanismo, los compuestos de azufre se adsorben sobre los adsorbentes con una orientación plana y boca abajo (orientación horizontal), por lo que se reduce el impedimento estérico y la eficiencia de la adsorción es mejor [74].
- iv. *Interacción directa Azufre-Metal.* Comprende la formación de un enlace σ directo del azufre con el metal del adsorbente mediante la donación de un par de electrones solitarios de los átomos de azufre a los átomos metálicos del adsorbente [69].

Los mecanismos del proceso de desulfuración se representan en el Esquema 3 y en la Tabla 7 sus características principales en la adsorción de compuestos de azufre.



Esquema 3. Mecanismos del proceso de desulfuración [Elaboración propia]. Nota: Imagen de interacción ácido-base y complejación π (imagen derecha) [75], imagen de Van Der Waals y complejación pi (imagen izquierda) [74] e imagen de la interacción directa azufre-metal [69]

Tabla 7. Características principales de los mecanismos de desulfuración en la adsorción de compuestos de azufre

Mecanismo	Características [69]
Fuerzas de Van Der Waals	*No controla la selectividad de los compuestos de azufre
Interacción ácido-base	*Los compuestos de azufre interactúan con los sitios ácidos del soporte *Los materiales de óxido como Al ₂ O ₃ , TiO ₂ y SiO ₂ adsorben compuestos de azufre a través de este mecanismo
Complejación π	*Es más fuerte que la interacción de las fuerzas de Van Der Waals *Mayor selectividad a los compuestos de azufre *Los adsorbentes que tienen metales como: Cu, Ag, Pd y Pt, son bastante capaces de adsorber TH, BT y DBT
Interacción directa Azufre-Metal	*Promueve la adsorción selectiva de compuestos de azufre

6. FUNDAMENTOS DE TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

6.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con detector de Espectroscopia por Dispersión de Energía (EDS)

El fundamento de la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se basa en la incidencia de un haz móvil de electrones hacia una determinada muestra.

Este equipo cuenta con un sistema óptico-electrónico, en el cual mediante un haz de electrones se puede explorar la muestra. El haz de electrones es emitido desde el cañón, pasando por la columna a través del sistema óptico de la lente electromagnética, hasta la muestra, después el generador de barrido induce el movimiento del haz, de modo que escanea "barre" cada punto de la muestra, para finalmente generar una imagen (Fig.39).

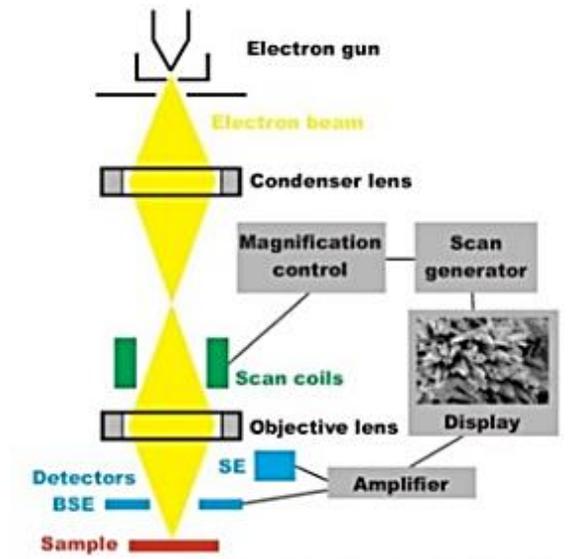


Fig. 39. Esquema básico del funcionamiento de un SEM

Este barrido o escaneo se realiza línea por línea sobre un área rectangular “raster”. Esta zona es la que se muestra en la última imagen, la intensidad de la señal producida varía según el punto exacto analizado en cada instante [76].

Los microscopios electrónicos de barrido están equipados con una variedad de detectores, que incluyen [77]:

- a) Detector de electrones secundarios
- b) Detector de electrones retrodispersados
- c) Detector de energía dispersa de rayos X (EDS)

Este tipo de caracterización permite realizar análisis morfológico superficial, análisis de composición, químico y topografía, análisis químico-elemental por EDS, determinación de tamaño de partícula, de espesores de recubrimientos, análisis químico, mapas de Rayos-X (permite reconocer la distribución de los elementos que están en la muestra). En la Fig.40 se muestra el equipo de Microscopia Electrónica de Barrido con detector EDS marca JEOL.



Fig. 40. Equipo de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia por Dispersión de Energía (EDS) a) vista completa del equipo del SEM con detector EDS y b) vista del equipo principal del SEM. Nota: Equipo del CCIQS UAEM-UNAM, Laboratorio de Membranas.

6.2 Difracción de Rayos X (DRX)

La Difracción de Rayos X se fundamenta en la atenuación de la radiación incidente debido a la absorción o la difracción de esta por el material irradiado. Esta técnica de caracterización se basa en bombardear la muestra con un haz de rayos X de una determinada longitud de onda λ , cambiando el ángulo de incidencia de los rayos sobre la muestra, ángulo θ . Esto se muestra en la Fig.41.

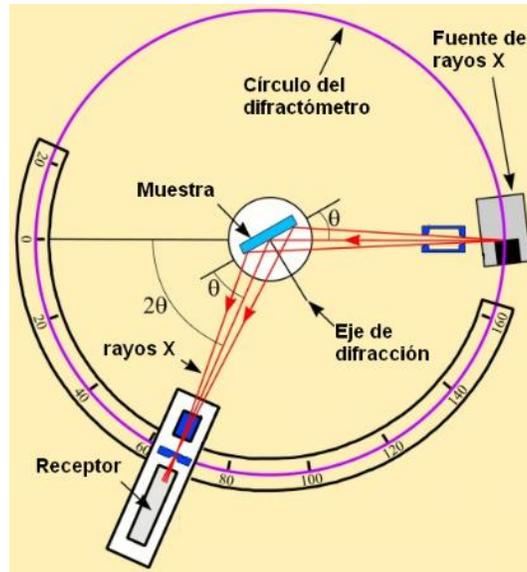


Fig. 41. Esquema de funcionamiento y montaje de un difractómetro [78]

La manera en que opera es mediante la irradiación de rayos X sobre la muestra, estos se difractarán con ángulos que dependerán de las distancias interatómicas.

La interacción de los rayos X sucede mediante dos procesos:

- a) Determinados fotones del haz incidente de la muestra se desvían sin pérdida de energía, constituyendo radiación dispersada de la misma longitud de onda que la radiación incidente.
- b) Los fotones pueden sufrir una serie de choques inelásticos al incidir sobre un blanco y su energía incrementa la T de la muestra o da lugar al fenómeno de fluorescencia.

Es una técnica utilizada principalmente para detectar la presencia de diferentes fases cristalinas presentes en una muestra y otras características microestructurales. Otras aplicaciones son:

- ✓ Análisis cuantitativo de compuestos cristalinos
- ✓ Determinación de tamaños de cristales

- ✓ Determinación del coeficiente de dilatación térmica
- ✓ Cálculos acerca de la simetría del cristal
- ✓ Asignación de distancias (familias de planos)
- ✓ Obtención de parámetros de la red

Ejemplo de un equipo de difracción de rayos X marca Rigaku - Ultima IV X-Ray Diffractometer (Fig.42).



Fig. 42. Equipo de Difracción de Rayos X perteneciente al Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM - UNAM, Laboratorio de Membranas

6.3 Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)

Del inglés "Transmission Electron Microscopy", se basa en hacer irradiar un haz de electrones con determinada energía hacia una muestra con característica delgada. Algunos de los electrones que fueron irradiados son transmitidos y otros son dispersados, también algunos de estos electrones pueden originar ciertas interacciones que ocasionan diversos fenómenos como, por ejemplo, la emisión de luz, electrones Auger y secundarios, rayos X, etc. Esto se puede observar en la Fig.43.

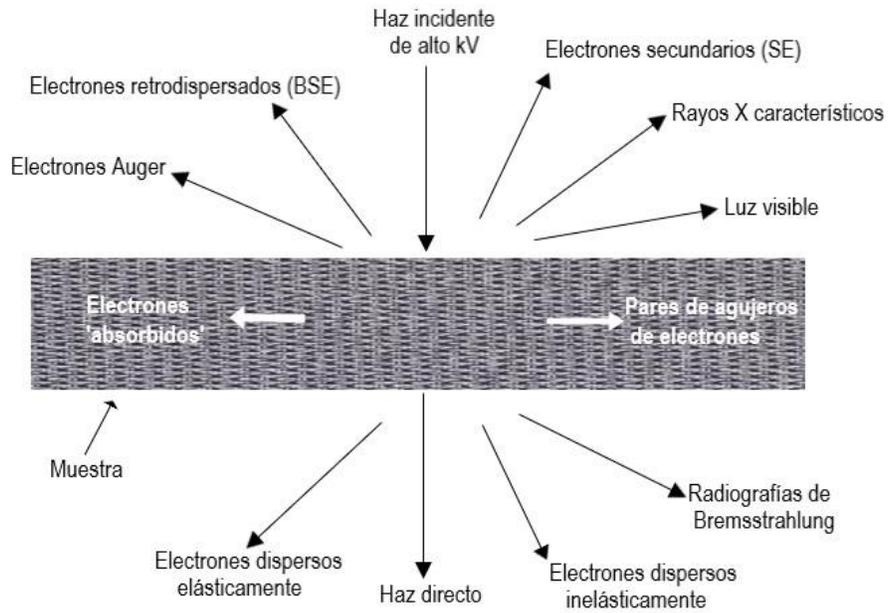


Fig. 43. Interacción del haz de electrones con la muestra

En el TEM se hace uso de la dispersión o bien la transmisión de electrones para crear imágenes. La emisión de rayos X para averiguar la composición elemental de la muestra y la difracción de los electrones para conseguir información acerca de su estructura cristalina.

Los electrones difractados que pasan a través del material producen un difractograma que se puede convertir de manera directa en una imagen utilizando unas lentes magnéticas [79] (Ver Fig.44).

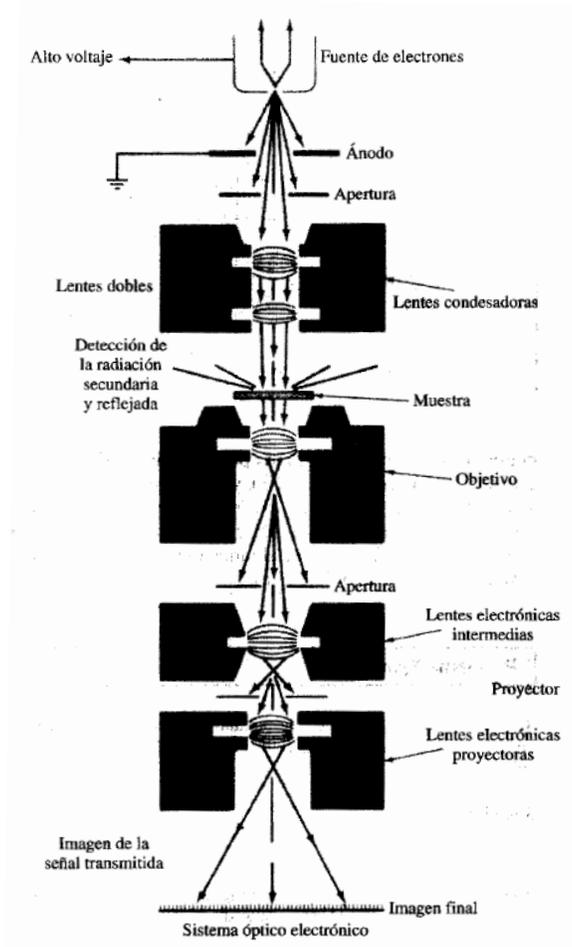


Fig. 44. Esquema de un TEM [79]

Para que se genere la transferencia de electrones a través de la muestra, debe ser delgada, es decir, transparente a los electrones. No se recomienda utilizar muestras con un grosor superior a 100 nm porque cuanto menor sea el grosor de la muestra, mejor será la calidad de la imagen [80].

6.4 Fisorción de N₂

La fisorción es la técnica más común para determinar el área superficial y la distribución del tamaño de los poros de los materiales. Durante la adsorción, el compuesto que se va a eliminar se denomina adsorbato y el sólido en el que se adsorbe el compuesto se denomina adsorbente, esto se puede hacer por reacciones químicas “quimisorción” o por atracción física “fisorción” [81]:

-*Fisorción*: El proceso es causado por mecanismos de enlace como las fuerzas de Van Der Waals (Fig.45a). Esta forma de adsorción es reversible, es decir, el adsorbato se puede desorber.

-*Quimisorción*: Sucede en una reacción química que implica la transferencia de e- entre el adsorbato y el adsorbente, por lo que se pueden dar enlaces químicos con la superficie, es irreversible porque el adsorbato se une químicamente con la superficie del adsorbente. En caso de existir una desorción se acompaña de un cambio químico del adsorbato (Fig.45b).

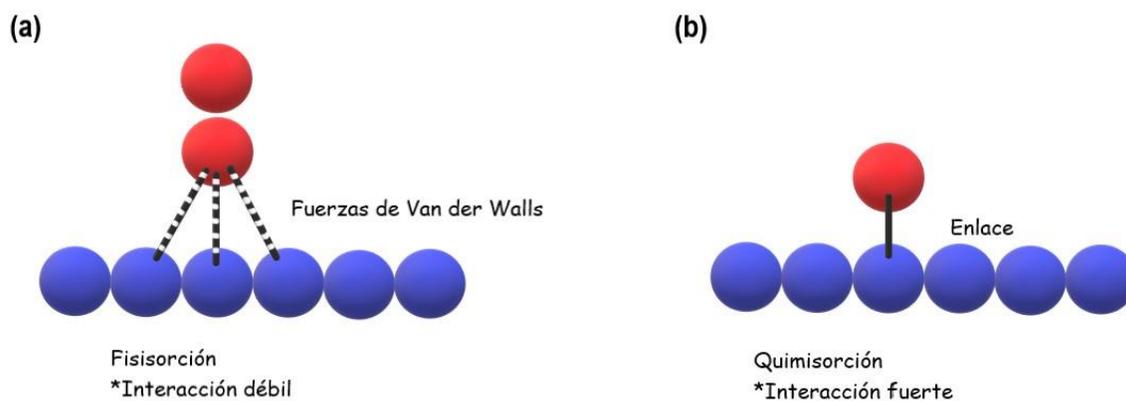


Fig. 45. a) Proceso de Fisorción y b) Proceso de Quimisorción [Elaboración propia]

Las isothermas obtenidas del análisis representan el volumen de nitrógeno adsorbido en el sólido con respecto a la presión relativa de nitrógeno, que corresponde a la adsorción y desorción de gas en el sólido, dando lugar a histéresis.

Los tipos de isothermas de adsorción se pueden observar en la Tabla 8 y Fig.46.

Tabla 8. Tipos de isothermas de adsorción

Tipo de isoterma	Características [82]
Tipo I	*Presente en los sólidos microporosos con característica de tener una superficie externa pequeña *La accesibilidad del volumen del gas adsorbido está limitado por los microporos
Tipo II	*Presente en los sólidos macroporosos o no porosos
Tipo III	Interacción entre adsorbato-adsorbato más fuerte que de adsorbato-adsorbente *No se observa una porción lineal de la formación de la monocapa
Tipo IV	*Indica una condensación capilar en los mesoporosos señalado por una pendiente elevada que se genera a presiones relativas altas. *En su comienzo es parecida a la isoterma de tipo III
Tipo V	*Es similar a la isoterma de tipo III, con la diferencia de mostrar mesoporos en el material

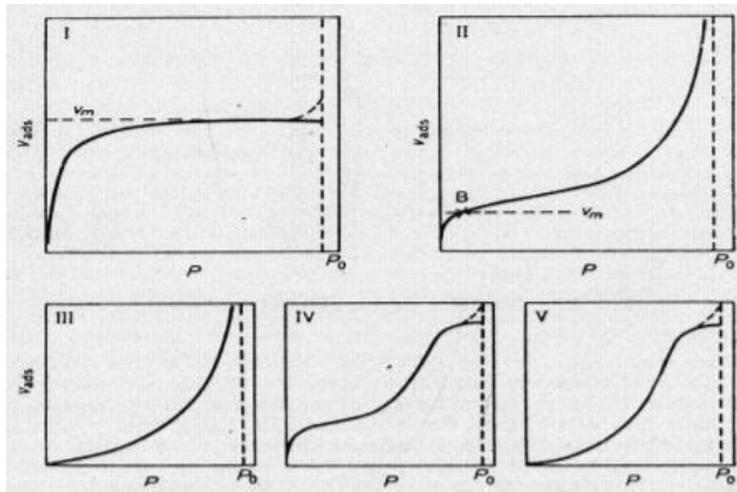


Fig. 46. Clasificación de Brunauer de isothermas de adsorción. P_0 = Presión de vapor de saturación

[83]

7. EXPERIMENTACIÓN: PREPARACIÓN GENERAL DE REDES METAL-ORGÁNICAS Y CARBONOS POROSOS DERIVADOS DE ESTAS ESTRUCTURAS

En la Fig.47 se representa de manera general la metodología para la síntesis de un MOF y el material carbonoso, junto con la desulfuración de compuestos de azufre por la técnica de adsorción.

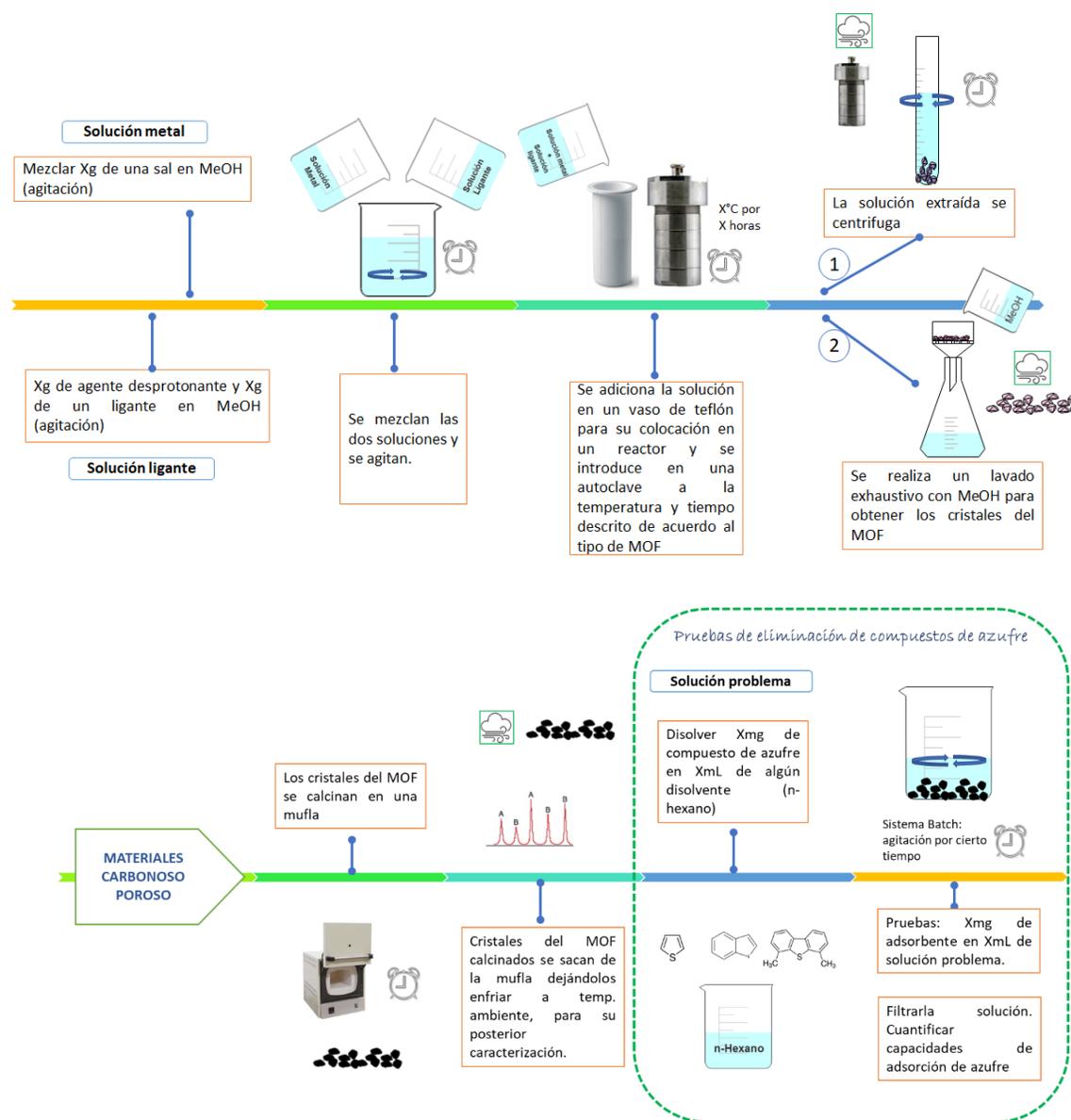


Fig. 47. Metodología típica para la síntesis de redes metal orgánicas y materiales carbonosos, provenientes de estos, así como el proceso de desulfuración [Elaboración propia]

8. RESULTADOS GENERALES

En la Tabla 9 se muestran los resultados de la capacidad de adsorción, así como las condiciones con las que se llevó a cabo la desulfuración.

Tabla 9. Desulfuración por adsorción de dibenzotiofeno utilizando como materiales redes metal-orgánicas y materiales de carbono poroso

Material	Dosis de adsorbente (g)	Compuesto de azufre	Concentración inicial de azufre (ppm)	Concentración final de azufre (ppm)	Capacidad de adsorción (mg/g)	Modelo cinético de adsorción
Redes metal-orgánicas						
TMU-11	0.05	Dibenzotiofeno/n-dodecano	500	22	825	Langmuir
Cu-BTC (HKUST-1)	10	Dibenzotiofeno/n-octano	1000 (todas las muestras)	-	56.1	-
Cu-BDC				-	41	
Cr-BDC				41		
Cr-BTC (MIL-100)				30.7		
MOF-101	5	Dibenzotiofeno/n-octano	50 (ambas muestras)	14.4	66.8	Langmuir
Ag+/MOF-101 (M)*	5.2			10.2		
Materiales de carbono poroso						
CuZn@C-0.05*	0.04	Dibenzotiofeno/n-hexano	500	-	60	Langmuir
Zn/Co@800*	0.04	Dibenzotiofeno/n-hexano	500	-	40.6	Langmuir

*M: Relación de masa de AgNO₃/MOF-101 de 0.05; *0.05: Representa la relación molar de Cu a Zn, T=800°C; *Temperatura de calcinación

La Tabla 10 muestra la reutilización de los materiales de cada material, así como el método de regeneración.

Tabla 10. Pruebas de reutilización

Material	Reutilización
Redes Metal Orgánicas	
TMU-11	Se realizaron cuatro pruebas de reutilización, el material se mantiene casi sin cambios en las últimas pruebas. Cabe destacar que la intensidad de difracción se reduce debido a una disminución en la cristalinidad del adsorbente.
Cu-BTC (HKUST-1) Cu-BDC Cr-BDC Cr-BTC (MIL-100)	La regeneración de MOF se realizó mediante lavado con disolvente. El MOF se lavó con metanol durante la noche usando un extractor Soxhlet para eliminar los compuestos S adsorbidos y luego se secó al vacío a 150°C durante la noche. Se probó el rendimiento del MOF regenerado como adsorbente nuevo.
Ag ⁺ /MOF-101 (M)*	-
Materiales de Carbono Poroso	
CuZn@C-0.05*	Después de que la adsorción de DBT alcanzó el equilibrio, el adsorbente se recogió mediante centrifugación y secado al aire. Luego, el sólido recogido se trató térmicamente a 350 °C en un horno tubular en atmósfera de N ₂ durante 3 h. La capacidad de reutilización después del quinto reciclado disminuyó 8.4mg g ⁻¹
Zn/Co@800*	Los tiempos de reciclado fueron cinco. Una vez alcanzado el equilibrio de adsorción de dibenzotiofeno, se recolectó el adsorbente y se trató a 350°C bajo una atmosfera de N ₂ durante 3 h, esto con el fin de eliminar los compuestos de azufre. La capacidad de adsorción del material disminuyó en un 12.3% después del quinto tiempo de reciclaje.

*M: Relación de masa de AgNO₃/MOF-101 de 0.05

*0.05: Representa la relación molar de Cu a Zn, T=800°C

*Temperatura de calcinación

En las siguientes Figuras se muestran los tiempos de reciclaje o ciclos de los materiales:

Fig.48: TMU-11, Fig.49 y Fig.50: Cu-BTC, Fig.51: CuZn@C-0.05 y Fig.52: Zn/C@C-800.

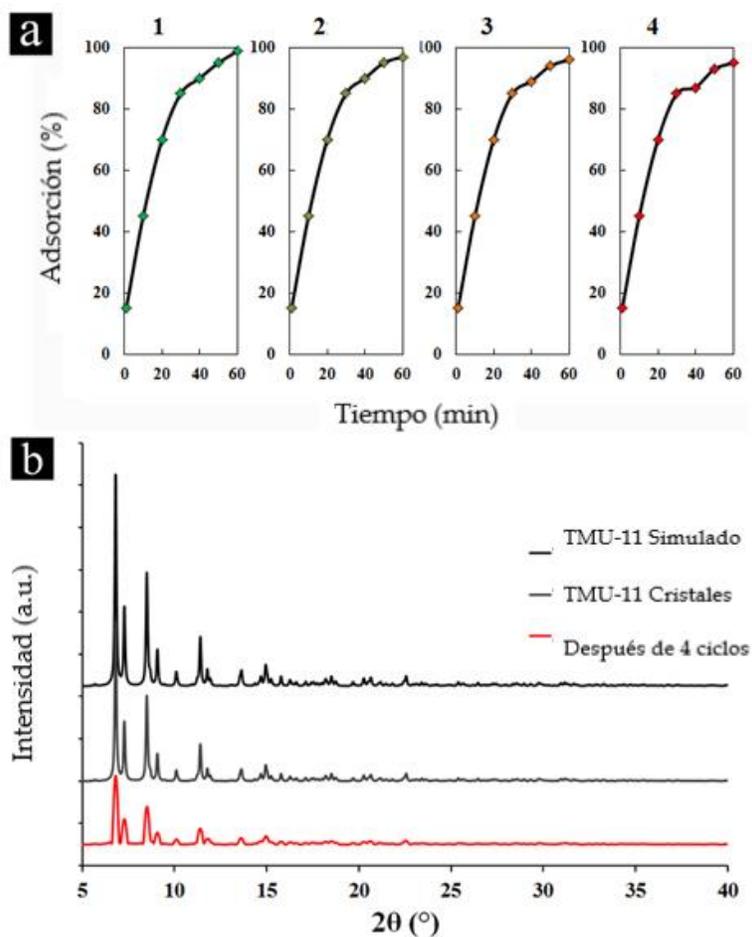


Fig. 48. a) Reutilización de TMU-11 durante 4 ciclos y b) Patrón XRD de TMU-11 después de repetir 4 veces la adsorción de DBT

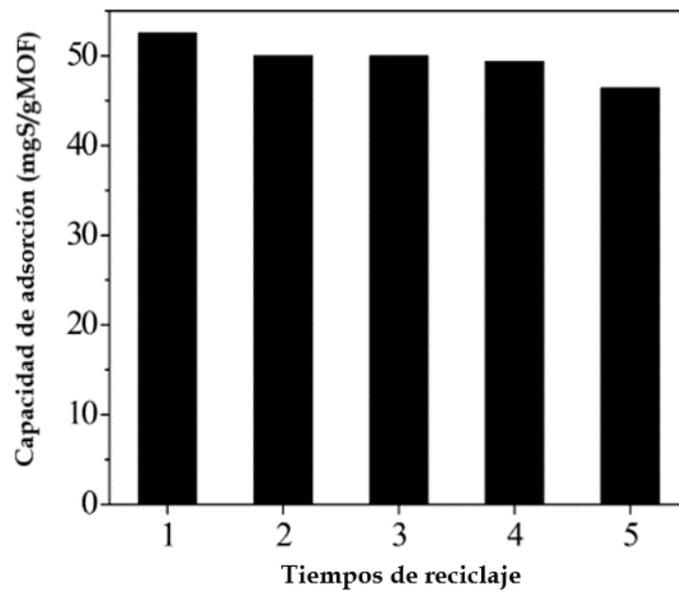


Fig. 49. Efecto de los tiempos de reciclaje de Cu-BTC sobre la capacidad de adsorción de azufre para DBT. Condiciones: la relación de masa $m(\text{aceite}) / m(\text{MOF})$ 100: 1; tiempo de agitación = 60 min; $T = 30^\circ \text{C}$

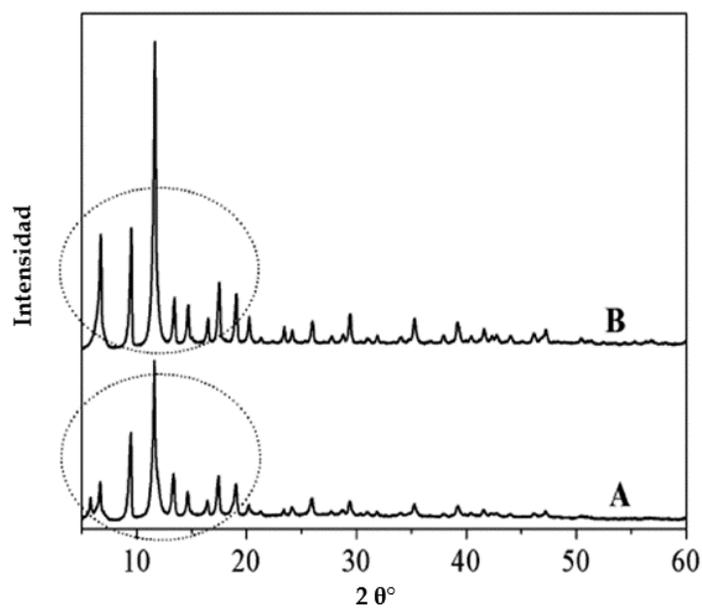


Fig. 50. a) Espectro DRX de Cu-BTC regenerado (quinto ciclo) y b) espectro DRX Cu-BTC fresco

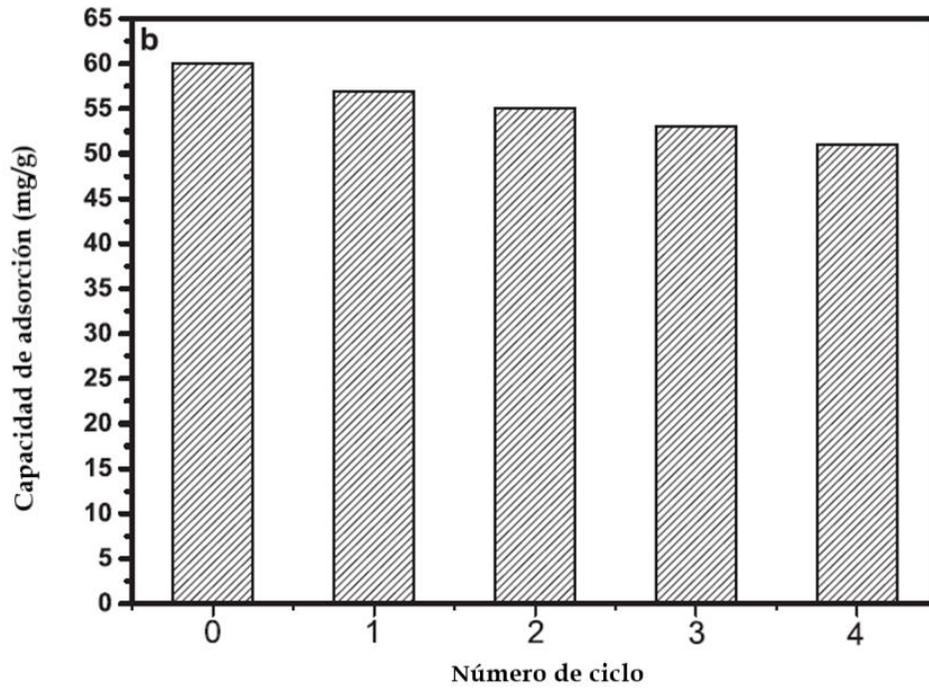


Fig. 51. Reutilización de CuZn@C-0.05

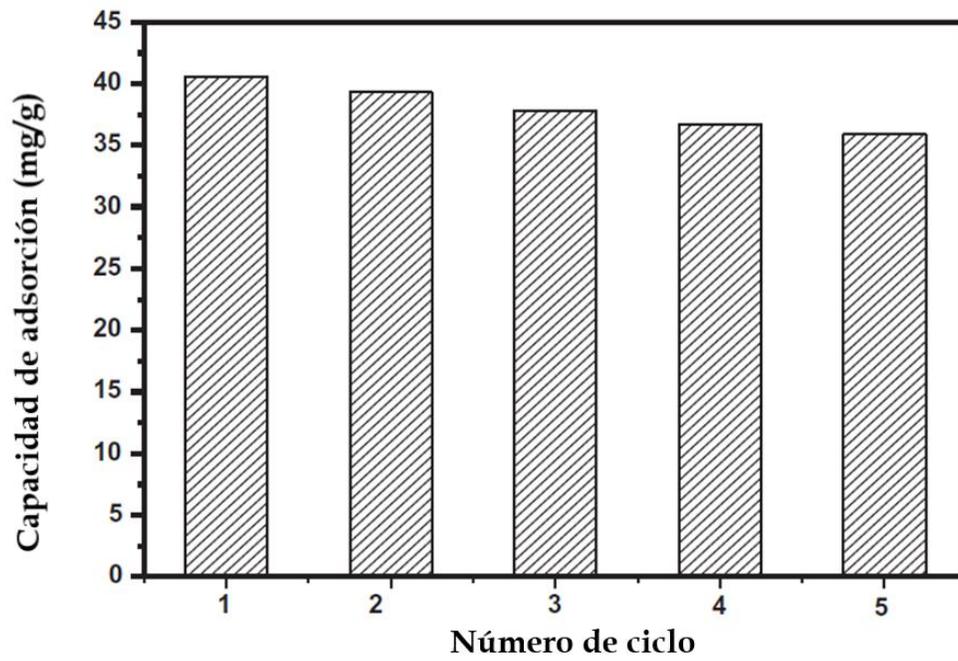


Fig. 52. Reutilización del material Zn/Co @C-800

En la Tabla 11 se muestran las propiedades texturales de los materiales, el área superficial, volumen y tamaño de poro.

Tabla 11. Propiedades texturales de los materiales

Material	Área superficial de BET [†] (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (Å)
Redes Metal Orgánicas			
TMU-11	630	-	-
Cu-BTC (HKUST-1)	1511.281	0.744	8.6-9.4
Cu-BDC	2116.886	0.715	25-29
Cr-BDC	507.621	0.342	6.0
Cr-BTC (MIL-100)	1601.385	0.786	6.1
MOF-101	41.6	0.112	-
Ag⁺/MOF-101 (M)*	173.4	0.624	-
Materiales de Carbono Poroso			
Zn@C [‡]	1554.6	0.995	Microporos: 13
CuZn@C-0.03 [‡]	1439.5	0.938	Mesoporos: 24-82
CuZn@C-0.05[‡]	1345.7	0.796	
CuZn@C-0.10 [‡]	1085.9	0.632	
Zn/Co@C-600 [*]	315.3	0.279	5-7
Zn/Co@C-700 [*]	331.3	0.223	
Zn/Co@C-800[*]	531.1	0.449	
Zn/Co@C-900 [*]	238.7	0.352	
Zn@C-800 [*]	839.2	0.454	
Zn@800 [*]	76.5	0.139	

[†]Datos de adsorción de N₂ a 77 K; *M: Relación de masa de AgNO₃/MOF-101 de 0.05; [‡]Representa la relación molar de Cu a Zn: 0.03, 0.05 y 0.10, [‡]Temp. calcinación=800°C; *Temperatura de calcinación

9. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Como se muestra en la Tabla 9, los MOF han demostrado una capacidad excelente de adsorción de los compuestos sulfurados, así como los materiales de carbono poroso provenientes de la calcinación del MOF.

Los estudios presentados han demostrado ciertas características o parámetros a considerar para que la adsorción de los compuestos de azufre tenga una buena eficiencia.

Analizando los MOF sin algún tratamiento térmico: TMU-11, Cu-BTC (HKUST-1), Cu-BDC, Cr-BDC, Cr-BTC (MIL-100), MOF-101, Ag⁺/MOF-101 (M)* las investigaciones llegan al desenlace de que el uso de dos centros metálicos mejoran significativamente la adsorción de compuestos de azufre, en comparación a tener solo un centro metálico, esto es debido a que se tienen más sitios activos por parte del centro metálico teniendo más oportunidad de “atrapar” la molécula de azufre, además de que algunos iones tienen una selectividad importante con el átomo de azufre, como por ejemplo el ion plata Ag⁺, dando como resultado porcentajes arriba del 90% de remoción de azufre, mejorando significativamente la eficiencia de adsorción, sin embargo, es necesario buscar la relación molar correcta de esta introducción de más de dos metales, ya que tener una relación molar alta, puede afectar esta eficiencia debido a que puede existir una cierta aglomeración de los metales, provocando una saturación de sitios activos metálicos en donde el centro metálico no tenga oportunidad de interactuar con la molécula de azufre, dicho de otra manera, existe una agrupación de partículas metálicas y por lo tanto un bloqueo de poros, por lo que se tiene una accesibilidad reducida y no exista una buena eficiencia en la adsorción.

Así mismo las propiedades texturales, como lo son el área superficial y el tamaño de poro con las que cuentan los MOF son ventajosas, ya que son materiales muy porosos, esto se puede lograr, ya que al estar trabajando con una red metal-orgánica, estos parámetros pueden modificarse debido a la versatilidad del material para transformar/cambiar su estructura, por ejemplo el tamaño de poro se puede modificar cambiando el ligante orgánico con el que se ensambla al centro metálico, haciéndolo más grande o pequeño, en general, variando del rango microporoso al mesoporoso. Esta propiedad hace que los materiales MOF sean muy prometedores para aplicaciones de la adsorción, no obstante, el tener buenas

propiedades de textura, como se observa en la Tabla 11, no siempre es el papel más importante a la hora de remover compuestos de azufre, sino que junto con otro parámetro que se discutirá más adelante en los materiales de carbono poroso, juegan ambos una función importante en el proceso de desulfuración, debido a los mecanismos con los que trabaja este método.

En cuanto a los materiales de carbono poroso de esta investigación: CuZn@C-0.05 y Zn/Co@800, se deduce que el uso de los MOF como plantillas de sacrificio para crear estos materiales de carbono poroso tienen una superioridad en el proceso de desulfuración, esto se debe a que al darle un tratamiento térmico al MOF, como lo es la calcinación, promueve a obtener estructuras porosas abundantes y de manera uniforme, lo cual resulta en una mejor área superficial, así como los volúmenes de poro del material, dando como ganancia propiedades de textura que son provechosas para difundir los compuestos que contiene azufre a los canales de los poros.

Sin embargo, como se mencionó anteriormente, no solo tener buenas propiedades de textura darán una buena respuesta en la adsorción de los compuestos de azufre, esto se explica con los mecanismos del método de adsorción.

Existen cuatro mecanismos probables con los que trabaja la ADS: fuerzas de Van Der Waals, interacción ácido-base, complejación π e interacción directa azufre-metal, siendo los más sobresalientes los mecanismos de interacción ácido-base de Lewis y complejación π , ya que en la mayoría de los estudios se ha observado este fenómeno: la interacción del MOF como base de Lewis y la molécula del compuesto de azufre como ácido de Lewis y por parte la interacción entre el centro metálico y la nube de electrones del anillo del compuesto de azufre, por lo que se infiere que el tener un área superficial alta, no implica una buena selectividad hacia los compuestos de azufre, sino que son los sitios activos metálicos junto con las propiedades texturales del MOF calcinado los que promueven una buena eficiencia de adsorción.

Es decir, en este método la interacción entre los metales del MOF y el átomo de azufre del compuesto, es fundamental, esto se explica por las siguientes razones: el tener una alta área de superficie promueve sí en parte una combinación de un mecanismo de fisisorción, pero también es probable observar un mecanismo de quimisorción. Al sacrificar los ligantes orgánicos del MOF y utilizarlo como platilla de sacrificio promueve una excelente distribución de los metales activos así como una excelente estabilidad térmica y estructural, por el tratamiento en sí, lo que a su vez teniendo esta distribución da como resultado que los centros metálicos, es decir, los sitios activos estén en mejor disposición a interactuar con el átomo de azufre del compuesto, lo que conlleva a que estas dos características jueguen una sinergia para obtener una buena eficiencia a la hora de adsorber los compuestos de azufre, es por esta razón que los materiales carbonosos derivados de los MOF, son excepcionales en función de remover estos compuestos de azufre.

En ambos casos, tanto el MOF y el MOF calcinado, la introducción de metales de transición como lo son Cu, Zn, Co, Ni etc., (además del centro metálico propio del MOF llamados bimetalicos/heteroátomos) mejoran la selectividad en el proceso de desulfuración, esto en razón de que al tener dos centro metálicos, se tienen más sitios activos metálicos, cada uno con cierta afinidad hacia el átomo de azufre, impulsando a tener mayores contactos con los compuestos de azufre, y así mejorar la capacidad de adsorción.

Adicionalmente, es necesario evaluar qué tipo de centro metálico se le va a incorporar al MOF, es decir, se recomienda que las características del centro metálico a introducir tienen que ser similares al del centro metálico del MOF original, para poder meterlo a la estructura de este, además de que se ha demostrado que ciertos metales como lo es el Cu [84] y la Ag, en iones Cu^+ y Ag^+ , son estupendos por su selectividad a los átomos de azufre [74].

En cuanto a la reutilización de los materiales, los métodos de regeneración se muestran en la Tabla 10, en ella podemos observar que se optan por métodos como el lavado del material con algún disolvente como el metanol además de usar algún otro equipamiento como el extractor Soxhlet para el caso del Cu-BTC o bien se usa un tratamiento térmico (CuZn@C-0.05 y Zn/Co@800), en este se lleva el material a una temperatura superior a el punto de

ebullición del dibenzotiofeno, que es aproximadamente de 333°C, en ambos casos se busca eliminar los compuestos de azufre adsorbidos para después reutilizar el material. Los ciclos de la reutilización de los materiales se observan en la Fig.48a para el TMU-11, Fig.49 para el Cu-BTC, Fig.51 para el CuZn@C-0.05 y Fig.52 para el Zn/C@C-800, se observa que a partir del 4to y 5to ciclo de reutilización se tiene una disminución de adsorción, tanto para el MOF y los MOF tratados termicamente, en este punto no se tendría como tal una ventaja significativa. Así mismo estas regeneraciones implican una disminución de cristalinidad del material, esto se corrobora en los espectros de difracción para los materiales TMU-11 (Fig.48b) y Cu-BTC (Fig.50).

Finalmente, en la desulfuración por adsorción, las propiedades texturales como una alta área superficial, un tamaño y volumen de poro, son igual de importantes que los sitios activos metálicos, una buena resistencia y estabilidad estructural del material adsorbente.

10. CONCLUSIONES

Como se ha visto en este trabajo uno de los principales contaminantes del aire es la emisión de óxidos de azufre esto debido al uso de combustibles derivados del petróleo, siendo los dos principales la gasolina y el diésel, ya que estos son ampliamente utilizados a nivel mundial y por lo tanto con una gran demanda a nivel industrial, así como en los sectores de transporte.

La desulfuración se ha vuelto un tema de investigación cada vez más importante, esto con el fin de remover estos compuestos de azufre y proteger el medio ambiente, así como la salud de los seres humanos.

El uso de materiales como lo son los MOF para este tipo de función demostraron tener buena eficiencia en la remoción de los compuestos sulfurados, esto por las características de un MOF, como lo es su porosidad y sus propiedades texturales, además de poder contar con más de un centro metálicos en su estructura (heteroátomos), haciéndolos materiales versátiles para la adsorción de compuestos de azufre. Investigaciones recientes implementaron el uso de los MOF como plantillas de sacrificio para sintetizar materiales de carbono poroso, estos cuentan con las características de tener una alta área superficial, una buena dispersión de sitios activos, así como una buena selectividad hacia los átomos de azufre y una excelente estabilidad debido al tratamiento térmico que se les da. En cuanto a la reutilización de los MOF y los materiales carbono poroso tiene un buen ciclo de regeneración, esto es un punto importante para considerar tener una aplicación industrial. Ambos materiales son prometedores para la remoción de estos compuestos, debido a sus significativas propiedades descritas en el desarrollo de este trabajo.

Finalmente se busca contar con un método eficiente y amigable con el medio ambiente, muchas de estas técnicas requieren consumo de energía, condiciones de operación precisas como lo son de altas presiones y temperaturas, es por ello la desulfuración por el método de adsorción es una buena alternativa, ya que es una técnica eficiente, económica y efectiva en virtud de su capacidad de procesar combustibles de azufre en condiciones ambientales.

REFERENCIAS

- [1] SHAN, J.-H., LIU, X.-Q., SUN, L.-B. & CUI, R. 2008. Cu– Ce Bimetal ion-exchanged Y zeolites for selective adsorption of thiophenic sulfur. *Energy & Fuels*, 22, 3955-3959.
- [2] LEE, K. X. & VALLA, J. A. 2017. Investigation of metal-exchanged mesoporous Y zeolites for the adsorptive desulfurization of liquid fuels. *Applied Catalysis B: Environmental*, 201, 359-369.
- [3] QUAN H., JIANSU L., XIAORAN Q., GONGQUAN L., XUBIAO Z., BOYU Z., YAO N., YANFEI F., JIAMING L., SUYAN L. 2019. Cu-Ce Bimetal Ion-Exchanged Y Zeolites for Selective Adsorption of Thiophenic Sulfur. *Chemical Engineering Journal*, 378, 122-106.
- [4] HE, C., MEN, G., XU, B., CUI, J. & ZHAO, J. 2017. Phenolic resin-derived activated carbon-supported divalent metal as efficient adsorbents (M-C, M= Zn, Ni, or Cu) for dibenzothiophene removal. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 782-794.
- [5] SLATER, A. G. & COOPER, A. I. 2015. Function-led design of new porous materials. *Science*, 348.
- [6] LI, J.-R., KUPPLER, R. J. & ZHOU, H.-C. 2009. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38, 1477-1504.
- [7] YANG, K., YAN, Y., CHEN, W., KANG, H., HAN, Y., ZHANG, W., FAN, Y. & LI, Z. 2018. The high performance and mechanism of metal-organic frameworks and their composites in adsorptive desulfurization. *Polyhedron*, 152, 202-215.
- [8] KITAGAWA, S., KITAURA, R. & NORO, S.-I. 2004. Functional Porous Coordination Polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 43, 2334-2375.
- [9] SILVA REYNOSO, Y. Q. 2016. Síntesis y caracterización de membranas de ZIF, soportadas en α -alúmina. Maestría en Ciencia de Materiales, Universidad Autónoma del Estado de México.
- [10] MARTINS, L. & CARDOSO, D. 2006. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. *Química Nova*, 29, 358-364.

- [11] PARK, K. S., NI, Z., CÔTÉ, A. P., CHOI, J. Y., HUANG, R., URIBE-ROMO, F. J., CHAE, H. K., O'KEEFFE, M. & YAGHI, O. M. 2006. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103, 10186.
- [12] BAE, T.-H., LEE, J. S., QIU, W., KOROS, W. J., JONES, C. W. & NAIR, S. 2010. A High-Performance Gas-Separation Membrane Containing Submicrometer-Sized Metal-Organic Framework Crystals. *Angewandte Chemie International Edition*, 49, 9863-9866.
- [13] AGUADO, S., BERGERET, G., TITUS, M. P., MOIZAN, V., NIETO-DRAGHI, C., BATS, N. & FARRUSSENG, D. 2011. Guest-induced gate-opening of a zeolite imidazolate framework. *New Journal of Chemistry*, 35, 546-550.
- [14] BHATTACHARJEE, S., JANG, M.-S., KWON, H.-J. & AHN, W.-S. 2014. Zeolitic Imidazolate Frameworks: Synthesis, Functionalization, and Catalytic/Adsorption Applications. *Catalysis Surveys from Asia*, 18, 101-127.
- [15] KUMAR, R., JAYARAMULU, K., MAJI, T. K. & RAO, C. N. R. 2013. Hybrid nanocomposites of ZIF-8 with graphene oxide exhibiting tunable morphology, significant CO₂ uptake and other novel properties. *Chemical Communications*, 49, 4947-4949.
- [16] SUN, J., SEMENCHENKO, L., LIM, W. T., BALLESTEROS RIVAS, M. F., VARELA-GUERRERO, V. & JEONG, H.-K. 2018. Facile synthesis of Cd-substituted zeolitic-imidazolate framework Cd-ZIF-8 and mixed-metal CdZn-ZIF-8. *Microporous and Mesoporous Materials*, 264, 35-42.
- [17] BANERJEE, R., PHAN, A., WANG, B., KNOBLER, C., FURUKAWA, H., KEEFFE, M. & YAGHI, O. M. 2008. High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂ Capture. *Science*, 319, 939.
- [18] ZHONG, G., LIU, D. & ZHANG, J. 2017. The Application of ZIF-67 and Its Derivatives: Adsorption, Separation, Electrochemistry and Catalysts. *Journal of Materials Chemistry A*, 6.
- [19] LIN, K.-Y. A. & CHANG, H.-A. 2015. Zeolitic Imidazole Framework-67 (ZIF-67) as a heterogeneous catalyst to activate peroxydisulfate for degradation of Rhodamine B in water. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 53, 40-45.

- [20] ZHONG, G., LIU, D. & ZHANG, J. 2017. The Application of ZIF-67 and Its Derivatives: Adsorption, Separation, Electrochemistry and Catalysts. *Journal of Materials Chemistry A*, 6.
- [21] ZANON, A., CHAEMCHUEN, S. & VERPOORT, F. 2017. Zn@ZIF-67 as Catalysts for the Knoevenagel Condensation of Aldehyde Derivatives with Malononitrile. *Catalysis Letters*, 147, 2410-2420.
- [22] BORCHARDT, L., ZHU, Q.-L., CASCO, M. E., BERGER, R., ZHUANG, X., KASKEL, S., FENG, X. & XU, Q. 2017. Toward a molecular design of porous carbon materials. *Materials Today*, 20, 592-610.
- [23] Casco, M. E., Martínez-Escandell, M., Gadea-Ramos, E., Kaneko, K., Silvestre-Albero, J. and Rodríguez-Reinoso, F. (2015) 'High-Pressure Methane Storage in Porous Materials: Are Carbon Materials in the Pole Position?', *Chemistry of Materials*, 27(3), pp. 959-964.
- [24] CASCO, M. E., MARTÍNEZ-ESCANDELL, M., KANEKO, K., SILVESTRE-ALBERO, J. & RODRÍGUEZ-REINOSO, F. 2015. Very high methane uptake on activated carbons prepared from mesophase pitch: A compromise between microporosity and bulk density. *Carbon*, 93, 11-21.
- [25] ANTOLINI, E. 2016. Nitrogen-doped carbons by sustainable N- and C-containing natural resources as nonprecious catalysts and catalyst supports for low temperature fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 34-51.
- [26] DIAS, J. M., ALVIM-FERRAZ, M. C. M., ALMEIDA, M. F., RIVERA-UTRILLA, J. & SÁNCHEZ-POLO, M. 2007. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *Journal of Environmental Management*, 85, 833-846.
- [27] SIMON, P. & GOGOTSI, Y. 2013. Capacitive Energy Storage in Nanostructured Carbon-Electrolyte Systems. *Accounts of Chemical Research*, 46, 1094-1103.
- [28] YANG, S., BACHMAN, R. E., FENG, X. & MÜLLEN, K. 2013. Use of Organic Precursors and Graphenes in the Controlled Synthesis of Carbon-Containing Nanomaterials for Energy Storage and Conversion. *Accounts of Chemical Research*, 46, 116-128.
- [29] COHEN-TANUGI, D. & GROSSMAN, J. C. 2012. Water Desalination across Nanoporous Graphene. *Nano Letters*, 12, 3602-3608.

- [30] VELASCO, L. F., LIMA, J. C. & ANIA, C. 2014. Visible-Light Photochemical Activity of Nanoporous Carbons under Monochromatic Light. *Angewandte Chemie International Edition*, 53, 4146-4148.
- [31] MANE, G. P., TALAPANENI, S. N., ANAND, C., VARGHESE, S., IWAI, H., JI, Q., ARIGA, K., MORI, T. & VINU, A. 2012. Preparation of Highly Ordered Nitrogen-Containing Mesoporous Carbon from a Gelatin Biomolecule and its Excellent Sensing of Acetic Acid. *Advanced Functional Materials*, 22, 3596-3604.
- [32] LIU, B., SHIOYAMA, H., AKITA, T. & XU, Q. 2008. Metal-Organic Framework as a Template for Porous Carbon Synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, 130, 5390-5391.
- [33] WANG, H., ZHU, Q.-L., ZOU, R. & XU, Q. 2017. Metal-Organic Frameworks for Energy Applications. *Chem*, 2, 52-80.
- [34] JIANG, H.-L., LIU, B., LAN, Y.-Q., KURATANI, K., AKITA, T., SHIOYAMA, H., ZONG, F. & XU, Q. 2011. From Metal-Organic Framework to Nanoporous Carbon: Toward a Very High Surface Area and Hydrogen Uptake. *Journal of the American Chemical Society*, 133, 11854-11857.
- [35] AIJAZ, A., MASA, J., RÖSLER, C., XIA, W., WEIDE, P., BOTZ, A. J. R., FISCHER, R. A., SCHUHMANN, W. & MUHLER, M. 2016. Co@Co₃O₄ Encapsulated in Carbon Nanotube-Grafted Nitrogen-Doped Carbon Polyhedra as an Advanced Bifunctional Oxygen Electrode. *Angewandte Chemie International Edition*, 55, 4087-4091.
- [36] WANG, X., SUN, G., ROUTH, P., KIM, D.-H., HUANG, W. & CHEN, P. 2014. Heteroatom-doped graphene materials: syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 43, 7067-7098.
- [37] ACADÉMICO, P. 2017. Fuerzas de Van Der Waals [En línea]. Disponible en: <https://e1.portalacademico.cch.unam.mx/alumno/quimica1/unidad2/tiposdeenlaces/vanderwaals> [Consultado el 25 de septiembre 2021].
- [38] GRAY, K. A., POGREBINSKY, O. S., MRACHKO, G. T., XI, L., MONTICELLO, D. J. & SQUIRES, C. H. 1996. Molecular mechanisms of biocatalytic desulfurization of fossil fuels. *Nature Biotechnology*, 14, 1705-1709.

- [39] ZHANG, L., LIN, X., WANG, J., JIANG, F., WEI, L., CHEN, G. & HAO, X. 2016. Effects of Lead and Mercury on Sulfate-Reducing Bacterial Activity in a Biological Process for Flue Gas Desulfurization Wastewater Treatment. *Scientific Reports*, 6, 30455.
- [40] LI, S.-W., GAO, R.-M., ZHANG, R.-L. & ZHAO, J.-S. 2016. Template method for a hybrid catalyst material POM@MOF-199 anchored on MCM-41: Highly oxidative desulfurization of DBT under molecular oxygen. *Fuel*, 184, 18-27.
- [41] ZHU, W., HUANG, W., LI, H., ZHANG, M., JIANG, W., CHEN, G. & HAN, C. 2011. Polyoxometalate-based ionic liquids as catalysts for deep desulfurization of fuels. *Fuel Processing Technology*, 92, 1842-1848.
- [42] TANG, W., GU, J., HUANG, H., LIU, D. & ZHONG, C. 2016. Metal-organic frameworks for highly efficient adsorption of dibenzothiophene from liquid fuels. *AIChE Journal*, 62, 4491-4496.
- [43] ZHU, W., WU, P., CHAO, Y., LI, H., ZOU, F., XUN, S., ZHU, F. & ZHAO, Z. 2013. A Novel Reaction-Controlled Foam-Type Polyoxometalate Catalyst for Deep Oxidative Desulfurization of Fuels. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 17399-17406.
- [44] KIM, J., MCNAMARA, N. D. & HICKS, J. C. 2016. Catalytic activity and stability of carbon supported V oxides and carbides synthesized via pyrolysis of MIL-47 (V). *Applied Catalysis A: General*, 517, 141-150.
- [45] GRANADEIRO, C. M., NOGUEIRA, L. S., JULIÃO, D., MIRANTE, F., ANANIAS, D., BALULA, S. S. & CUNHA-SILVA, L. 2016. Influence of a porous MOF support on the catalytic performance of Eu-polyoxometalate based materials: desulfurization of a model diesel. *Catalysis Science & Technology*, 6, 1515-1522.
- [46] KIM, J., KIM, S.-N., JANG, H.-G., SEO, G. & AHN, W.-S. 2013. CO₂ cycloaddition of styrene oxide over MOF catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 453, 175-180.
- [47] MASOOMI, M. Y., BAGHERI, M. & MORSALI, A. 2016. High efficiency of mechanosynthesized Zn-based metal-organic frameworks in photodegradation of congo red under UV and visible light. *RSC Advances*, 6, 13272-13277.
- [48] BAGHERI, M., MASOOMI, M. Y. & MORSALI, A. 2017. High organic sulfur removal performance of a cobalt based metal-organic framework. *Journal of Hazardous Materials*, 331, 142-149.

- [49] SIGMA-ALDRICH 2019. Molecule of 4,4'-Oxybis (benzoic acid) [En línea]. Disponible en:
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/364762?lang=es®ion=MX>
[Consultado el 27 de Noviembre 2019].
- [50] ZHANG, H.-X., HUANG, H.-L., LI, C.-X., MENG, H., LU, Y.-Z., ZHONG, C.-L., LIU, D.-H. & YANG, Q.-Y. 2012. Adsorption Behavior of Metal-Organic Frameworks for Thiophenic Sulfur from Diesel Oil. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 12449-12455.
- [51] CYCHOSZ, K. A., WONG-FOY, A. G. & MATZGER, A. J. 2008. Liquid Phase Adsorption by Microporous Coordination Polymers: Removal of Organosulfur Compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 130, 6938-6939.
- [52] BLANCO-BRIEVA, G., CAMPOS-MARTIN, J. M., AL-ZAHRANI, S. M. & FIERRO, J. L. G. 2011. Effectiveness of metal-organic frameworks for removal of refractory organo-sulfur compound present in liquid fuels. *Fuel*, 90, 190-197.
- [53] CARSON, C. G., HARDCASTLE, K., SCHWARTZ, J., LIU, X., HOFFMANN, C., GERHARDT, R. A. & TANNENBAUM, R. 2009. Synthesis and Structure Characterization of Copper Terephthalate Metal-Organic Frameworks. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, 2338-2343.
- [54] FÉREY, G., SERRE, C., MELLOTT-DRAZNIIEKS, C., MILLANGE, F., SURBLÉ, S., DUTOUR, J. & MARGIOLAKI, I. 2004. A Hybrid Solid with Giant Pores Prepared by a Combination of Targeted Chemistry, Simulation, and Powder Diffraction. *Angewandte Chemie International Edition*, 43, 6296-6301.
- [55] SALLES, F., BOURRELLY, S., JOBIC, H., DEVIC, T., GUILLERM, V., LLEWELLYN, P., SERRE, C., FERREY, G. & MAURIN, G. 2011. Molecular Insight into the Adsorption and Diffusion of Water in the Versatile Hydrophilic/Hydrophobic Flexible MIL-53(Cr) MOF. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 10764-10776.
- [56] AHMED, I. & JHUNG, S. H. 2016. Adsorptive desulfurization and denitrogenation using metal-organic frameworks. *Journal of Hazardous Materials*, 301, 259-276.

- [57] GUAN, X., WANG, Y. & CAI, W. 2019. A composite metal-organic framework material with high selective adsorption for dibenzothiophene. *Chinese Chemical Letters*, 30, 1310-1314.
- [58] HUO, Q., LI, J., QI, X., LIU, G., ZHANG, X., ZHANG, B., NING, Y., FU, Y., LIU, J. & LIU, S. 2019. Cu, Zn-embedded MOF-derived bimetallic porous carbon for adsorption desulfurization. *Chemical Engineering Journal*, 378, 122106.
- [59] YU, M., LI, Z., XIA, Q., XI, H. & WANG, S. 2007. Desorption activation energy of dibenzothiophene on the activated carbons modified by different metal salt solutions. *Chemical Engineering Journal*, 132, 233-239.
- [60] HUO, Q., LI, J., LIU, G., QI, X., ZHANG, X., NING, Y., ZHANG, B., FU, Y. & LIU, S. 2019. Adsorption desulfurization performances of Zn/Co porous carbons derived from bimetal-organic frameworks. *Chemical Engineering Journal*, 362, 287-297.
- [61] TORAD, N. L., HU, M., ISHIHARA, S., SUKEGAWA, H., BELIK, A. A., IMURA, M., ARIGA, K., SAKKA, Y. & YAMAUCHI, Y. 2014. Direct Synthesis of MOF-Derived Nanoporous Carbon with Magnetic Co Nanoparticles toward Efficient Water Treatment. *Small*, 10, 2096-2107.
- [62] ZHOU, Y.-X., CHEN, Y.-Z., CAO, L., LU, J. & JIANG, H.-L. 2015. Conversion of a metal-organic framework to N-doped porous carbon incorporating Co and CoO nanoparticles: direct oxidation of alcohols to esters. *Chemical Communications*, 51, 8292-8295.
- [63] AIJAZ, A., MASA, J., RÖSLER, C., XIA, W., WEIDE, P., BOTZ, A. J. R., FISCHER, R. A., SCHUHMANN, W. & MUHLER, M. 2016. Co@Co₃O₄ Encapsulated in Carbon Nanotube-Grafted Nitrogen-Doped Carbon Polyhedra as an Advanced Bifunctional Oxygen Electrode. *Angewandte Chemie International Edition*, 55, 4087-4091.
- [64] GÓMEZ, B. 2019. Renovables: la apuesta debe continuar [En línea]. Disponible en: <https://urgente.bo/noticia/renovables-la-apuesta-debe-continuar> [Consultado el 24 de Noviembre 2019].
- [65] SENER. 2018. Diagnóstico de la Industria de Petrolíferos en México [En línea]. Disponible en: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/416899/Parte_1_vf.pdf [Consultado el 24 de Noviembre 2019].

- [66] INSTITUTO PARA LA SALUD GEOAMBIENTAL. n.d. El dióxido de azufre SO₂ [En línea]. Disponible en: <https://www.saludgeoambiental.org/dioxido-azufre-so2> [Consultado el 24 de Noviembre 2019].
- [67] EUROPEAN CHEMICAL AGENCY. n.d. SO_x (Óxidos de Azufre) [En línea]. Disponible en: <http://www.prtr-es.es/SOx-oxidos-de-azufre,15598,11,2007.html> [Consultado el 24 de Noviembre 2019].
- [68] YANG, R. T., HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J. & YANG, F. H. 2003. Desulfurization of Transportation Fuels with Zeolites Under Ambient Conditions. *Science*, 301, 79.
- [69] SAHA, B., VEDACHALAM, S. & DALAI, A. K. 2021. Review on recent advances in adsorptive desulfurization. *Fuel Processing Technology*, 214, 106685.
- [70] R. ZANELLA, L. C.-C., O. VIVEROS Y E. MIRELES 2007. Desulfuración Oxidativa De Organoazufrados Con Catalizadores De Oro Y Plata Soportados En Óxido De Titanio. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 6, 147-156.
- [71] RAJENDRAN, A., CUI, T.-Y., FAN, H.-X., YANG, Z.-F., FENG, J. & LI, W.-Y. 2020. A comprehensive review on oxidative desulfurization catalysts targeting clean energy and environment. *Journal of Materials Chemistry A*, 8, 2246-2285.
- [72] BABICH, I. V. & MOULIJN, J. A. 2003. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review☆. *Fuel*, 82, 607-631.
- [73] ACADÉMICO, P. 2017. Fuerzas de Van Der Waals [En línea]. Disponible en: <https://e1.portalacademico.cch.unam.mx/alumno/quimica1/unidad2/tiposdeenlaces/vanderwaals> [Consultado el 25 de septiembre 2021].
- [74] AHMED, I. & JHUNG, S. H. 2016. Adsorptive desulfurization and denitrogenation using metal-organic frameworks. *Journal of Hazardous Materials*, 301, 259-276.71
- [75] YANG, K., YAN, Y., CHEN, W., KANG, H., HAN, Y., ZHANG, W., FAN, Y. & LI, Z. 2018. The high performance and mechanism of metal-organic frameworks and their composites in adsorptive desulfurization. *Polyhedron*, 152, 202-215.
- [76] IPOHORSKI M., B. P. 2013. Microscopía Electrónica de Barrido en la caracterización de materiales. *Ciencia e Investigación*.

- [77] PINEDA, N. Microscopía Electrónica de Barrido. Centro de Investigación en Materiales Avanzados [En línea]. Disponible en: <http://mty.cimav.edu.mx/sem/> [Consultado el 28 de Junio 2020].
- [78] MAXIMOV, S. A. 2008. Análisis Calorimétrico Y De Difracción De Rayos X De Aleaciones Base Cobre, Obtenidas Por Aleado Mecánico. Ingeniero Civil Mecánico, Universidad de Chile.
- [79] Microscopía Electrónica, (2005) Ampliación de Química Inorgánica. Parte II: Técnicas estructurales, pp. 6.
- [80] Microscopía Electrónica de Transmisión. Universidad d'Alacant [En línea]. Disponible en: <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-microscopia/microscopia-electronica-de-transmision.html> [Consultado el 28 de Junio 2020].
- [81] ANDRADE, G. 2007. Activación y Caracterización de Materiales Nanoestructurados (CNx y CST): Remoción de Cadmio. Maestro en Ciencias Aplicadas, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.
- [82] BERGADA, O. 2007. Diseño de Catalizadores para una obtención limpia de 2-Feniletanol. Universitat Rovira I Virgili.
- [83] Fenómenos de Superficie. n.d. Adsorción. [En línea]. Disponible en: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad3Adsorcion_19664.pdf [Consultado el 29 de Junio 2020].
- [84] WU, L., XIAO, J., WU, Y., XIAN, S., MIAO, G., WANG, H. & LI, Z. 2014. A Combined Experimental/Computational Study on the Adsorption of Organosulfur Compounds over Metal-Organic Frameworks from Fuels. *Langmuir*, 30, 1080-1088.