



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

ADSORCIÓN DE SO₂ EN REDES METAL ORGÁNICAS

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

LIC. IVÁN KALEB RAMÍREZ TORRES

TUTOR PRINCIPAL:

DR. ENRIQUE JAIME LIMA MUÑOZ
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITE TUTOR:

DR. ILICH ARGEL IBARRA ALVARADO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

DR. GERARDO LEYVA GÓMEZ
FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., JULIO 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

El presente trabajo de tesis se realizó en los laboratorios de Fisicoquímica y Reactividad de Superficies E-102 (LaFReS), el Laboratorio de Difracción de Rayos X, Laboratorio de Espectroscopía y el Laboratorio E-104 del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México bajo la dirección del Dr. Enrique Jaime Lima Muñoz.

Jurado asignado

Presidente: Dr. Diego Solís Ibarra
Primer vocal: Dr. Enrique Jaime Lima Muñoz
Segundo vocal: Dr. Hugo Alberto Lara García
Tercer vocal: Dra. Julia Aguilar Pliego
Secretario: Dr. José Ocotlán Flores Flores

Agradecimientos

A David y Alicia, grandes y chicos, porque no existiría yo sin ellos, mucho menos una tesis sin ellos.

A mis tutores: El doctor Gerardo por su infinita comprensión y ayuda y al doctor Argel que admiro por su increíble capacidad de dar solución a problemas que parecen no tener una.

Al doctor Enrique Lima por su confianza, conocimiento, ayuda y monumental paciencia para la culminación de este trabajo.

A mi comité sinodal por sus consejos, comentarios y explicaciones que no se me hubiesen ocurrido solo.

A los futuros doctores Eva y Alfredo por su amistad, su tiempo y experiencia invertida en mí para el desarrollo experimental de esta tesis.

A Mar, porque sin su apoyo constante hubiese perdido la cabeza en incontables ocasiones.

Al PCEIM porque de manera increíble, conocí más de la mitad de estas personas maravillosas gracias al posgrado.

Y al CONACYT por el financiamiento otorgado durante mi desarrollo académico en maestría.

Índice

Jurado asignado.....	—
Agradecimientos	二
Índice de Figuras.....	五
Índice de Tablas	八
Resumen.....	1
Abstract.....	2
Capítulo 1. Introducción	3
1.2 Hipótesis	4
1.3 Objetivos.....	4
Capítulo 2. Antecedentes	5
2.1. Gases contaminantes en la atmósfera	8
2.1.1 Material particulado o partículas (PM).....	11
2.1.2 Ozono (O ₃).....	11
2.1.3 Dióxido de nitrógeno (NO ₂).....	12
2.1.4 Monóxido de carbono (CO).....	12
2.1.5 Dióxido de carbono (CO ₂)	12
2.1.6 Metano (CH ₄).....	13
2.1.7 Óxido nitroso (N ₂ O).....	13
2.2 Óxidos de azufre	15
2.3 Dióxido de azufre.....	16
2.3.1 Daños a la salud causados por SO ₂	18
2.4 Soluciones implementadas para la reducción de gases contaminantes.....	21
2.4.1 Directrices de la OMS sobre la calidad del aire.....	23
2.4.2 Soluciones para emisiones de SO ₂	24
2.5 Remediación de medios contaminados con SO ₂	26
2.6 Materiales porosos	28
2.6.1 Zeolitas.....	29
2.6.2 Carbón activado	31
2.7 Redes Metal – Orgánicas (MOFs)	31
2.7.1 Síntesis de MOFs	34

2.8 Massey University Framework (MUF-17)	39
2.9 MUF-16.....	42
Capítulo 3. Materiales y métodos	46
3.1 Síntesis	46
3.1.1 Síntesis de MUF-17	46
3.1.2 Síntesis de MUF-16	47
3.1.3 Síntesis alternativa de MUF-16	49
3.2 Caracterización estructural.....	49
3.2.1 Difracción de rayos X (DRX).....	50
3.2.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	50
3.3 Caracterización fisicoquímica.....	50
3.3.1 Activación de muestras	51
3.4 Adsorción de SO ₂	52
Capítulo 4. Resultados y discusión	53
4.1 MUF-17.....	53
4.1.1 Caracterización estructural.....	53
4.1.2 Análisis Termogravimétrico	56
4.1.3 Adsorción de SO ₂	57
4.2 MUF-16.....	64
4.2.1 Caracterización estructural.....	64
4.2.2 Análisis termogravimétrico.....	67
4.2.3 Adsorción de SO ₂	68
Capítulo 5. Conclusiones	73
Referencias.....	74

Índice de Figuras

Figura 2.1. Procesos físicos y químicos que controlan la composición de la atmósfera (GAW, 2020).	6
Figura 2.2. Superficie de hielo perdida en Groenlandia de junio a agosto de cada año desde 1979 a 2016 (NASA, 2018).	7
Figura 2.3. Anomalía de la temperatura media anual en México, 1971-2017. Se puede observar el drástico incremento en la temperatura media a partir del año 2005 (Conagua, 2017).	7
Figura 2.4. Fuentes de contaminación (SIINEM, 2019).	9
Figura 2.5. Emisión nacional de contaminantes de origen antropogénico, por fuente y contaminante, 2014 (SEMARNAT, Informe del Medio Ambiente en México, 2020) Donde CO es el monóxido de carbono, el SO ₂ es dióxido de azufre, NO _x son óxidos de nitrógeno, COV son compuestos orgánicos volátiles, PM ₁₀ son partículas menores a 10 micras, PM _{2.5} partículas menores a 2.5 micras de diámetro y NH ₃ es amoniaco.	10
Figura 2.6. Diversas fuentes de emisión de gases contaminantes (OMM, Organización Meteorológica Mundial, 2019).	14
Figura 2.7. Emisión nacional de contaminantes de origen antropogénico por contaminante, 2014 (SEMARNAT, Informe del Medio Ambiente en México, 2020).	15
Figura 2.8. Moléculas de óxidos de azufre. A la izquierda SO ₂ y a la derecha SO ₃	16
Figura 2.9. Forma común del SO ₂	16
Figura 2.10. Estructuras de resonancia del SO ₂	17
Figura 2.11. Esquema de principales fuentes de SO ₂ (CeMCAQ, 2017).	18
Figura 2.12. Concentración de gases en la atmósfera reportados de 1993 a 2019, partes por millón (OMM, Comunicados de prensa - Organización Metereológica Mundial, 2020).	19
Figura 2.13. Concentración anual del SO ₂ (promedio anual de las concentraciones horarias), 2000 – 2014 (SIINEM, 2019).	20
Figura 2.14. Lapso con las medidas que México ha tomado para contrarrestar los efectos del cambio climático por la contaminación (SEMARNAT, Informe del Medio Ambiente en México, 2020).	22
Figura 2.15. RETC 2017 Sustancias emitidas al aire en México (ton/año) (SEMARNAT, Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (RETC), 2019).	25
Figura 2.16. RETC 2017 Emisiones totales por sector en México (ton/año) (SEMARNAT, Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (RETC), 2019).	26
Figura 2.17. Estructura de una zeolita (izquierda) (Phan, y otros, Synthesis, structure and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks, 2009), carbón activado (centro) (R.J, Budarin, Luque, Clark, & Macquarrie, 2009) y un PCP (derecha) (Yaghi, y otros, 2003).	29
Figura 2.18. Ejemplo de conexión de las unidades tetraédricas TO ₂ con T=Si (Perea-Cachero, 2011).	29
Figura 2.19. Representación de la formación estructural de una MOF (Ruiz-Blázquez, 2018)... ..	32
Figura 2.20. Número de publicaciones donde aparece el término “Metal-Organic Frameworks” en la base de datos de la Web of Science (WOS) desde 1994 hasta 2014.	33
Figura 2.21. MOFs cristalizados de diferentes tamaños para almacenar gas natural (Bolufer, 2014).	33

Figura 2.22. Algunas unidades orgánicas e inorgánicas junto con sus respectivos SBUs empleadas para formar MOFs con ligandos carboxílicos. Las bolas rojas corresponden a átomos de oxígeno, las negras a átomos de carbono y las verdes a átomos de nitrógeno (Yaghi, y otros, 2003).	35
Figura 2.23. Adsorción y desorción experimental de C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , y CO ₂ , isotermas del MUF-17 a (a)293K y (b) 273K. (c) Captura de acetileno del MUF-17 en comparación con los materiales ya reportados para este compuesto a 0.01 bar y temperatura ambiente. (d) Teoría de la solución adsorbida ideal (IAST) del MUF-17 con distintas mezclas de compuestos y a distintas temperaturas.....	40
Figura 2.24. Reacción de síntesis de MUF-17 (Qazvini, Babarao, & Telfer, Multipurpose Metal–Organic Framework for the Adsorption of Acetylene: Ethylene Purification and Carbon Dioxide Removal, 2019).....	40
Figura 2.25. (a) Estructura del MUF-17. (b) Estructura del ligando y su representación simplificada. (c, d) Clústeres de Co (II) y H ₂ aip ensamblados en una red tridimensional donde pueden observarse los canales. (e) Estructura de la red de poros donde el área de superficie accesible se representa en color naranja y gris.	41
Figura 2.26. Patrón de Difracción de rayos X del MUF-17 bajo distintas condiciones.	42
Figura 2.27. Adsorción y desorción experimental de CO ₂ en el MUF-16 a distintas temperaturas comparadas con la adsorción de N ₂ . (b) Adsorción a altas presiones a 293K comparada con H ₂ (Qazvini & Telfer, MUF-16: A Robust Metal–Organic Framework for Pre- and Post-Combustion Carbon Dioxide Capture, 2021).....	43
Figura 2.28. (a) Estructura del MUF-16. (b) Sitios de adsorción, en este ejemplo está la molécula de CO ₂	44
Figura 2.29. Patrones de DRX del MUF-16 bajo distintas condiciones.....	44
Figura 3.1. Resultado de la reacción solvotermal de la sal metálica y el ligante orgánico.....	47
Figura 3.2. (Arriba) Parrilla y aceite utilizados en la reacción solvotermal. (Abajo) Esquema general de la reacción de síntesis solvotermal de MOFs (Zhao, y otros, 2015).	48
Figura 3.3. Resultado del nuevo método de síntesis. Se observa el color rosado que indica la cristalización de los productos. Este es el proceso de filtrado.....	49
Figura 3.4. Esquema general del funcionamiento del DVS (SMS, 2021).	51
Figura 4.1. Espectro en el infrarrojo del ligando H ₂ aip para punto de referencia.	54
Figura 4.2. Espectros FTIR del MUF-17 recién sintetizado y del ligante H ₂ aip.....	55
Figura 4.3. Comparación de difractogramas de rayos X correspondientes a la muestra de MUF-17 como fue sintetizada.	56
Figura 4.4. Termograma para la MUF-17.....	57
Figura 4.5. Isotherma de adsorción de SO ₂ a 25°C en el MUF-17 activado a 130°C. Los círculos sólidos corresponden a la adsorción y los círculos cerrados a la desorción.	58
Figura 4.6. Estructura del poro del MUF-17 con las medidas del diámetro más pequeño del poro y el diámetro del área más grande (izquierda). A la derecha se observa la interacción que tienen las cargas del canal más corto con una molécula de CO ₂ y la distancia que tienen las interacciones (Qazvini, Babarao, & Telfer, Multipurpose Metal–Organic Framework for the Adsorption of Acetylene: Ethylene Purification and Carbon Dioxide Removal, 2019).....	59
Figura 4.7. Comparación de espectros FTIR del MUF-17 después de ser activado a 130°C y después de un ciclo de adsorción-desorción de SO ₂ con el MUF-17 como fue sintetizado.	60
Figura 4.8. Comparación de difractogramas del MUF-17 como fue sintetizado y MUF-17 después de un ciclo de adsorción y desorción de SO ₂	61

Figura 4.9. Isotherma de adsorción de SO ₂ a 25°C en el MUF-17 activado a 250°C. Los círculos sólidos corresponden a la adsorción y los círculos cerrados a la desorción.	62
Figura 4.10. Espectros de FTIR del MUF-17 recién sintetizado y el MUF-17 activado a 250°C.	63
Figura 4.11. Espectro FTIR del MUF-17 después de ser activado a 250°C y luego de un ciclo de adsorción-desorción de SO ₂ comparado con los espectros del MUF-17 recién sintetizado, el ligante H ₂ aip y el MUF antes del ciclo de adsorción.	63
Figura 4.12. Difractograma de rayos X de la muestra MUF-17 activado a 250°C y después de experimento de adsorción de SO ₂	64
Figura 4.13. Estructura cristalina del MUF-16 donde se pueden visualizar las interacciones supramoleculares responsables de su arreglo (Qazvini, Babarao, & Tefler, Selective capture of carbon dioxide from hydrocarbons using a metal-organic framework, 2021).....	65
Figura 4.14. Patrón de DRX de la muestra de MUF-16 sintetizada por el método de Quazvini (Qazvini & Telfer, MUF-16: A Robust Metal–Organic Framework for Pre- and Post-Combustion Carbon Dioxide Capture, 2021).	65
Figura 4.15. Espectro en el infrarrojo del MUF-16 recién sintetizado y espectro en el infrarrojo del MUF-16 después de su activación a 130°C y su adsorción de SO ₂	66
Figura 4.16. Comparación de difractogramas de MUF-16 recién sintetizado, el simulado y el reportado recién sintetizado.	67
Figura 4.17. TGA de MUF-16.	68
Figura 4.18. Isotherma de adsorción de SO ₂ a 25°C en el MUF-16 activado a 130°C. Los círculos sólidos corresponden a la adsorción y los círculos cerrados a la desorción.	69
Figura 4.19. a) Interacción intermolecular de la molécula de CO ₂ con los sitios del poro. b) interacción entre las mismas moléculas de CO ₂ dentro del poro (Qazvini, Babarao, & Tefler, Selective capture of carbon dioxide from hydrocarbons using a metal-organic framework, 2021).	69
Figura 4.20. Comparación de difractogramas de MUF-16 recién sintetizado y después de un ciclo de sorción de SO ₂	70
Figura 4.21. Comparación de espectros FTIR de MUF-16 recién sintetizado y después de un ciclo de sorción de SO ₂	70
Figura 4.22. Gráfica comparativa de adsorción de SO ₂ contra su área superficial de BET de MOFs reportados hasta ahora.	72

Índice de Tablas

Tabla 2.1. Resumen de las MOFs reportadas en la literatura para la captura de SO ₂ (Martínez-Ahumada, y otros, 2020).....	36
Tabla 3.1. Medidas de reactivos para la síntesis del material.	47
Tabla 4.1. Algunas propiedades del MUF-17 calculadas experimentalmente ya reportadas (Qazvini, Babarao, & Telfer, Multipurpose Metal–Organic Framework for the Adsorption of Acetylene: Ethylene Purification and Carbon Dioxide Removal, 2019).....	71
Tabla 4.2. Algunas propiedades del MUF-16 calculadas experimentalmente ya reportadas (Qazvini & Telfer, MUF-16: A Robust Metal–Organic Framework for Pre- and Post-Combustion Carbon Dioxide Capture, 2021).....	71

Resumen

El 12% del total de los contaminantes en el aire del país es dióxido de azufre (SO_2). Los niveles de SO_2 en el aire de algunas ciudades en México está por encima de lo recomendado en las directrices de la Organización Mundial de la Salud (OMS) sobre la calidad del aire (0.025 ppm), lo que hace a la investigación de remediación de SO_2 por diversos materiales, con características convenientes para la adsorción de este gas, un asunto de interés no sólo para México sino para todo el mundo. Son las redes metal-orgánicas (MOFs por sus siglas en inglés) los materiales que han adquirido cada vez más popularidad en la captación de gases contaminantes por su fácil síntesis debido a su característica de autoensamblaje, a su fácil funcionalización y tamaños de poro.

En la presente tesis se sintetizaron por medio del método solvotermal las MOFs MUF-16 y MUF-17 para caracterizar y comparar su capacidad de adsorción de SO_2 . La estructura de los materiales obtenidos fue caracterizada mediante difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) antes y después de un ciclo de adsorción. Se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) para obtener sus temperaturas de activación y la capacidad de adsorción del MUF-17 se evaluó a distintas temperaturas de activación de 130 y 250°C mientras que la adsorción del MUF-16 se evaluó activado a 130°C variando la presión de gas, obteniendo sus isotermas de adsorción de SO_2 a 25°C.

Además, debido a las condiciones que requerían la síntesis de la MUF-16 y de acuerdo con una lógica de reacción entre sus componentes por el método solvotermal, se logró encontrar un nuevo método de síntesis para esta MOF que aún no ha sido reportado.

De los resultados obtenidos se desprende el valor máximo de adsorción de SO_2 para la MUF-16 y MUF-17 después de un ciclo de captación del gas por sorción dinámica de vapor (DVS), 2.4 y 3.16 mmol/g respectivamente. La MUF-16 presentó un ciclo de histéresis y la menor captación de SO_2 , además que, de acuerdo con el presente trabajo, tiene un método de síntesis más complejo, aunque más rápido que el de la MUF-17.

Estos materiales son interesantes debido a que tienen H_2O en su estructura, lo cual los vuelve materiales prometedores para su aplicación en condiciones con vapor de agua, además, sus bajos costos de producción y su alta estabilidad a la temperatura y al tiempo de almacenaje, también los vuelve excelentes candidatos para su uso industrial a pesar de su capacidad de adsorción frente a otras MOFs.

Abstract

12% of total pollutants in the country's air is sulfur dioxide (SO₂). The levels of SO₂ in the air of some cities in Mexico are above of those recommended in the guidelines of the World Health Organization (WHO) on air quality (0.025 ppm), which makes the remediation research of SO₂ by various materials, with convenient characteristics for the adsorption of this gas, a matter of interest not only for Mexico but for the whole world. Metal-organic networks (MOFs) are the materials that have become increasingly popular in capturing polluting gases due to their easy synthesis, its self-assembly characteristic, easy functionalization, and pore sizes.

In the present thesis, the MUF-16 and MUF-17 MOFs were synthesized by solvothermal reaction method to characterize and compare their SO₂ adsorption capacity. The structure of the materials obtained was characterized by X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) before and after an adsorption cycle. A thermogravimetric analysis (TGA) was carried out to obtain its activation temperatures and the adsorption capacity of MUF-17 was evaluated at different activation temperatures of 130 and 250°C while the adsorption of MUF-16 was evaluated activated at 130°C varying the gas pressure, obtaining its adsorption isotherms of SO₂ at 25°C.

In addition, due to the conditions that required the synthesis of MUF-16 and according to a reaction logistics between its components by the solvothermal method, it was possible to find a new synthesis method for this MOF that has not yet been reported.

From the results obtained, the maximum value of SO₂ adsorption for MUF-16 and MUF-17 was obtained after a gas capture cycle by dynamic vapor sorption (DVS), 2.4 and 3.16 mmol/g, respectively. MUF-16 presented a hysteresis cycle and the least uptake of SO₂, in addition to that, according to the present work, it has a more complex synthesis method, although faster than that of MUF-17.

These materials are interesting because they have H₂O in their structure, which makes them promising materials for their application in conditions with steam, in addition, their low production costs and their high stability at temperature and storage time, too. makes them excellent candidates for industrial use despite their adsorption capacity compared to other MOFs.

Capítulo 1.

Introducción

Los óxidos de nitrógeno y de azufre se producen por la quema de combustibles fósiles. Al combinarse con el agua presente en la atmósfera provocan el fenómeno conocido como lluvia o deposición ácida (SEMARNAT, Informe del Medio Ambiente en México, 2020). Esta es responsable del daño constante de estructuras y edificaciones, así como de la alteración del ciclo del azufre que, entre otras cosas, causa la adsorción de metales pesados por parte las plantas que corremos el riesgo de ingerir directa o indirectamente a causa de nuestra posición en la cadena alimenticia (Adams, 1933). Además, la inhalación de óxidos de azufre, específicamente el dióxido de azufre que es el que se encuentra en estado gaseoso a temperatura ambiente en la atmósfera a concentraciones bajas (Amadeo, y otros, 2015), provoca malestares en vías respiratorias y a altas concentraciones produce intoxicación que puede llegar hasta la muerte (OMS, Calidad del aire y salud, 2018).

Los sectores en México responsables de la mayor emisión de gases contaminantes son la industria energética y la industria metalúrgica (SEMARNAT, Consulta Temática, 2019). Una solución al daño tanto de edificaciones, como de alteraciones que deriven en el consumo de sustancias dañinas para la salud es la implementación de programas para la reducción de estas emisiones en sinergia con métodos de remediación ambiental. Sin embargo, los métodos actuales para la separación de los óxidos de azufre resultan imprecisos y representan un alto costo económico y energético (SEMARNAT, Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (RETC), 2019).

Los materiales que han sido estudiados como una alternativa a los medios de remediación actuales son los materiales porosos, que son aquellos que tienen una geometría que origina cavidades en su estructura debido a su arreglo cristalino y, por tanto, presentan una alta superficie específica. Tienen la capacidad de variar su estructura y composición de acuerdo con el tipo de gas que se pretenda separar y/o almacenar, siendo las MOFs y zeolitas los candidatos más prometedores en este sentido cuya capacidad de adsorción la determinan sus características estructurales morfológicas y químicas (Al-Harabsheh, Shawabkeh, & Batiha, Sulfur Dioxide Removal using Natural Zeolitic Tuff, 2014).

La capacidad de adsorción es una de las características más importantes de un adsorbente y se define como la cantidad de adsorbato que puede retenerse en el adsorbente por unidad de masa o volumen. La selectividad es la relación entre la capacidad de adsorción de un componente y la correspondiente a otro en una mezcla dada, representa la manera más simple de descripción de un equilibrio multicomponente. La regeneración de un adsorbente es la capacidad de mantener sus propiedades texturales y adsorbentes después de un número finito de ciclos de utilización. La cinética de transferencia de materia (Romero-Hermida, 2012). Respecto de las propiedades mecánicas, un buen material adsorbente debe presentar una adecuada resistencia mecánica, puesto que va a ser sometido a varios ciclos de adsorción desorción si se requiere para una aplicación industrial. Las desventajas de las zeolitas frente a las MOFs resultan en el gasto energético resultado de la modificación del adsorbato para su captación efectiva (Hutson, Reisner, Yang, & Toby, 2000).

La adsorción de dióxido de azufre en las MOFs ha sido poco estudiada, pero va adquiriendo relevancia en la actualidad por las causas anteriormente mencionadas (Martínez-Ahumada, y otros, 2020).

Evaluar la capacidad de adsorción de Redes Metal-Orgánicas recientemente reportadas como la familia de MUFs (MUF-16 y MUF-17) desarrollada por Qazvini y Telfer para la captura de moléculas pequeñas y gases contaminantes (Qazvini & Telfer, A robust metal-organic framework for postcombustion carbon dioxide capture, 2020) que presentan características interesantes como bajo costo de producción y mínimo gasto energético en su síntesis con alto rendimiento, junto con su estructura con poros asequibles para la molécula de SO₂ es de gran interés para seguir desarrollando una teoría sobre la adsorción de SO₂ en materiales porosos y su uso en remediación ambiental para este gas y otras moléculas con características similares.

1.2 Hipótesis

Los dipolos locales del MUF-17 y MUF-16 son accesibles para que el SO₂ se adsorba mediante interacciones intermoleculares, además, el pequeño tamaño de poro del MUF-17 puede propiciar que ocurran interacciones fuertes entre la MOF y el SO₂ y también pueden mejorar los efectos cooperativos entre las especies adsorbidas.

Las diferencias en los tamaños de los diámetros cinéticos y la existencia de sitios de adsorción distintos entre los materiales MUF-16 y MUF-17 generará que exista selectividad en la captura de SO₂.

1.3 Objetivos

- Determinar la capacidad de adsorción de la MOF MUF-17 frente al gas SO₂.
- Determinar la capacidad de captura de la MOF MUF-16 frente al gas SO₂.
- Comparar la capacidad de adsorción de SO₂ de MOFs con la misma composición, pero diferente estructura y así reportar la viabilidad a diferentes escalas de su uso para la reducción de este contaminante en la atmósfera que tienen ambos.
- Corroborar la estabilidad química reportada ante condiciones de adsorción y desorción.
- Estudiar las interacciones entre los sitios de adsorción y las moléculas adsorbidas de SO₂.

Capítulo 2.

Antecedentes

Un objetivo crítico no sólo para el campo científico sino para la sociedad es el salvaguardar todo tipo de vida en el planeta. Para lograrlo, se podría asegurar que cada campo de conocimiento es capaz de definir una hipótesis distinta a la de los otros sobre cómo lograr este objetivo. Por dar algunos ejemplos, en las ciencias sociales lo más lógico sería desarrollar un modo de organización que permitiera la sana convivencia del ser humano, evitando comprometer la vida por causas como la intolerancia, dando lugar a formas de organización y gobierno desde niveles organizacionales locales como un municipio hasta panoramas muy extensos como son los nacionales; la biología nos guía para aprender y conocer no sólo el comportamiento de nuestra especie, si no el de todas las que coexisten en un mismo hábitat y con esta comprensión, mantener el equilibrio biológico y ambiental entre los seres vivos viéndolos como un conjunto donde cada parte es esencial para la subsistencia de la otra; la medicina nos ayuda a sobrevivir, sanar heridas y sabernos como individuos en cierta medida, frágiles, generando conocimiento para salvaguardar nuestra integridad física, por dar sólo una simple idea; las matemáticas y la física nos ayudan a entender la naturaleza en conjunto, como un idioma intrínseco al que hemos recurrido o inventado para explicar los fenómenos que nos rodean, como una especie de historia que nos dice de dónde venimos y así trazar la línea hacia la que nos dirigimos y, de la mano de la ingeniería, construir y modificar el entorno sin causar daños irreparables; la química por su lado, trata de entender las modificaciones permanentes y reversibles a nuestro entorno, dadas las interacciones moleculares y sus reacciones, utilizando la nueva teoría para entender y modificar la naturaleza a nuestro favor. Hoy en día es difícil encontrar investigaciones recientes que no involucren la interdisciplinariedad de una o más de estas áreas. Lo que ocupa a la ciencia de materiales, ya como una ciencia interdisciplinaria por definición, es entre otras cosas, el conocer los arreglos moleculares dados por factores naturales y artificiales para poder generar nuevos tipos de materiales y tecnología para un sin fin de aplicaciones como el almacenamiento de energía, prótesis médicas, construcción, catálisis, medicina, remediación medioambiental, etc. Todas estas aplicaciones en conjunto ayudan a las otras disciplinas a lograr el objetivo crítico en común que es, juntas, prolongar la vida en el planeta.

Un resultado del avance de la ciencia en materia tecnológica para el desarrollo de la vida humana es la industrialización. Teniendo un impacto positivo en la sociedad al brindar medios para hacer la vida más cómoda. Sin embargo, debido al avance tan rápido de las nuevas tecnologías y del tiempo limitado que tenemos para digerir las consecuencias negativas que estas pueden acarrear consigo, no somos capaces, en primer lugar, de concientizarnos con la misma rapidez del daño a largo plazo en la integridad humana por concentrarnos en los beneficios que gozamos a corto plazo. En segundo lugar, pensar en la vida de las especies con las que convivimos y el desgaste de los recursos naturales usados, que no son inagotables.

Es así como los efectos positivos han ido acarreado una larga lista de contras para nuestra salud debido a la generación de contaminantes de todo tipo causados por la nueva tecnología (que envejece cada vez con más rapidez), al ser esta cada día más asequible.

Implementar medidas para la reducción de estos contaminantes no ha sido una prioridad hasta el día de hoy, cuando los efectos negativos van siendo un problema de la actualidad y no se ven como un futuro distante que no requiera medidas inmediatas. Un ejemplo claro es la contaminación del aire por las emisiones de gases que alteran los ciclos naturales del carbono, del nitrógeno o del azufre que pueden verse en la Figura 2.1. Este tipo de alteraciones conlleva problemas de salud directamente visualizados en enfermedades en las vías respiratorias, el calentamiento global que aumenta la temperatura del planeta por causa de la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera, reduciendo la cantidad de agua potable disponible en el planeta debido al derretimiento del hielo en los polos que se aprecia en la Figura 2.2. Incluso de manera local, tan sólo en México el aumento de la temperatura media anual en el país ha cambiado de manera drástica en la última década como se puede ver en la Figura 2.3.

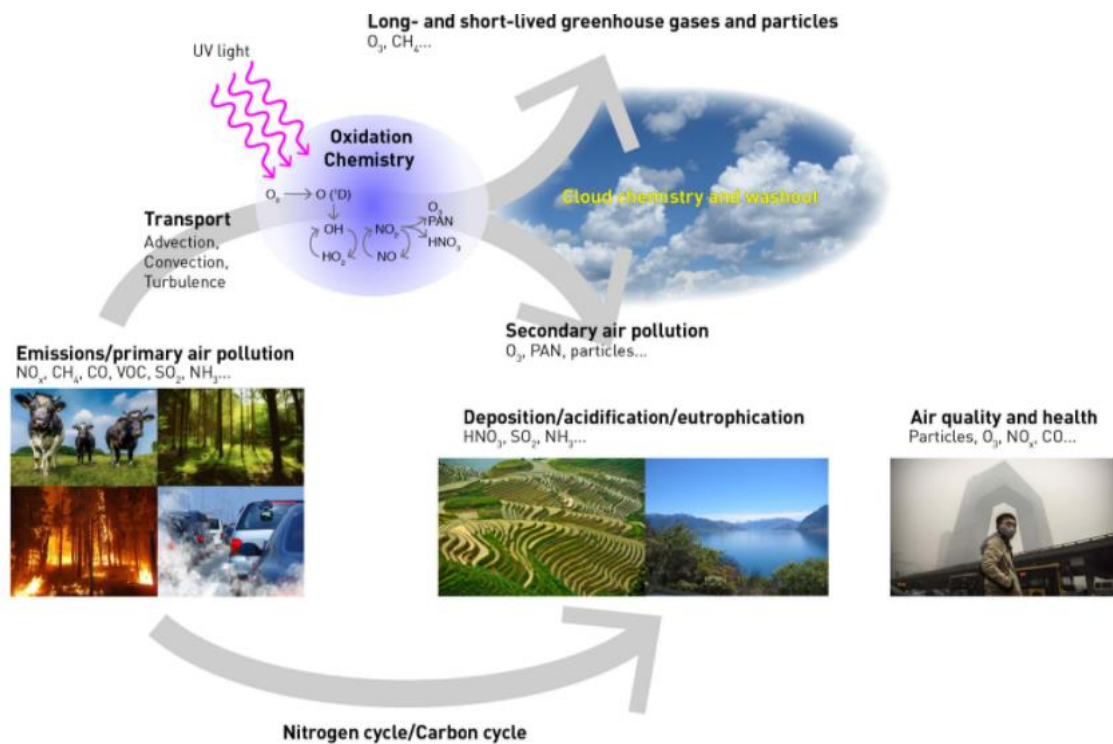


Figura 2.1. Procesos físicos y químicos que controlan la composición de la atmósfera (GAW, 2020).

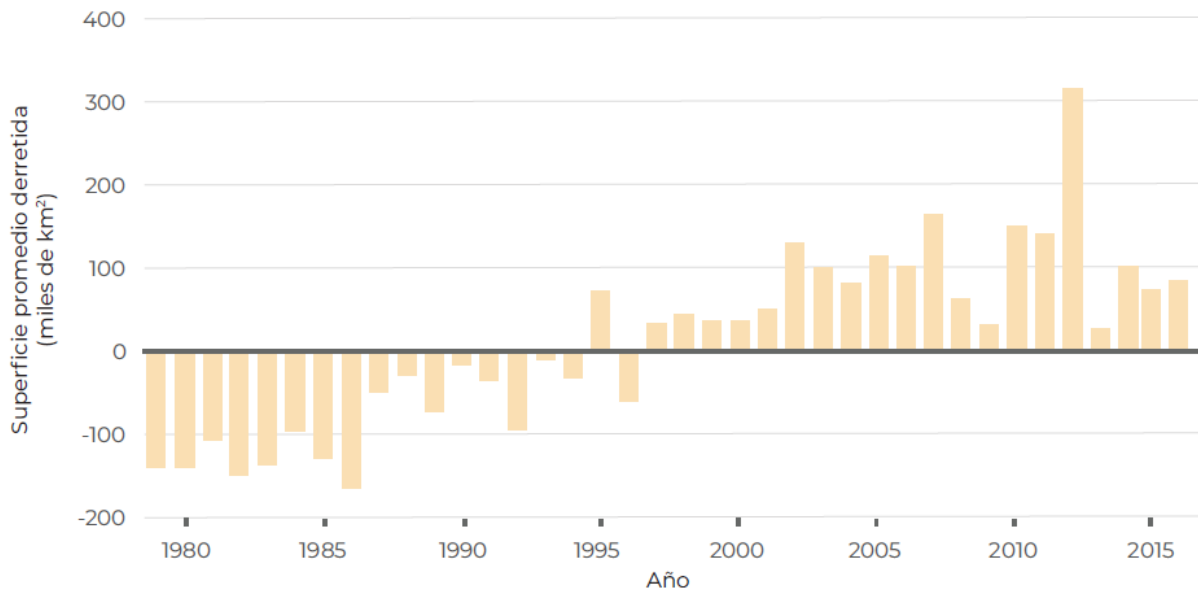


Figura 2.2. Superficie de hielo perdida en Groenlandia de junio a agosto de cada año desde 1979 a 2016 (NASA, 2018).

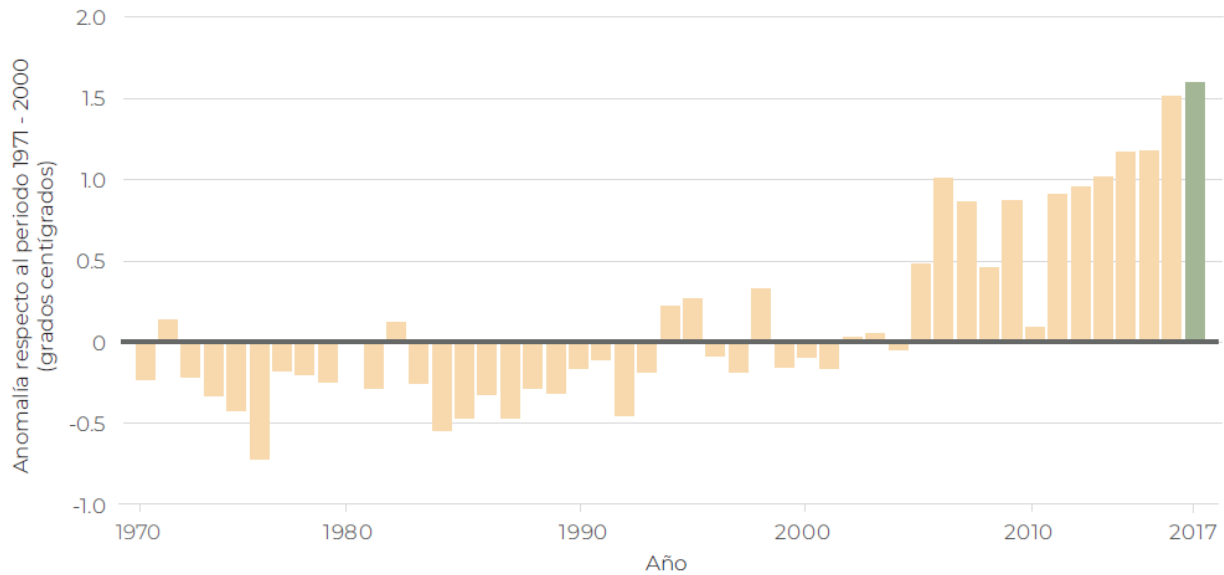


Figura 2.3. Anomalia de la temperatura media anual en México, 1971-2017. Se puede observar el drástico incremento en la temperatura media a partir del año 2005 (Conagua, 2017).

Todos estos cambios se atribuyen a la contaminación del aire ya que se encuentra correlación entre el aumento de temperatura y la variación de la cantidad de partículas contaminantes presentes en un determinado volumen de aire.

Aunque una inminente crisis ambiental fue tomada como un problema lejano debido a los efectos no inmediatos en la salud y el asegurar un futuro sustentable no era visto como una obligación y no se tomaba la responsabilidad de implementar acciones para salvaguardar la integridad humana,

hoy en día, a nivel mundial, existen acuerdos en materias de ley para combatir el cambio climático debido a fuentes antropogénicas. Por ejemplo, en diciembre de 2016, el Senado mexicano ratificó el Acuerdo de París, con lo que México se comprometió a descarbonizar su economía durante la segunda mitad del siglo y a aumentar su resiliencia al cambio climático.

Sin importar si un país está en desarrollo o ya es un país desarrollado, la contaminación del aire en particular, representa un importante riesgo medioambiental por la facilidad con la que residuos tóxicos son emitidos.

Según datos de la Organización Mundial de la Salud, 4.2 millones de muertes, fueron prematuras debido a la contaminación ambiental por la exposición a partículas pequeñas de un diámetro de 2.5 micras o menos, causando enfermedades cardiovasculares, respiratorias y cáncer en vías respiratorias. También se estimó que tan sólo en el 2016, aproximadamente 58% de las muertes prematuras relacionadas con la contaminación se debieron a cardiopatías isquémicas y accidentes cerebrovasculares y el 18% a causa de una enfermedad pulmonar obstructiva crónica e infecciones respiratorias agudas. El 6% de estos casos se debieron a cáncer pulmonar, siendo que algunos decesos se pueden atribuir a más de un factor al mismo tiempo, por ejemplo, la contaminación y el tabaquismo (OMS, World Health Organization, 2005). Además, la contaminación en interiores también juega un papel importante, ya que los mismos estudios estiman que en 2012 alrededor de 4.3 millones de defunciones prematuras se debieron a contaminación dentro de los hogares, siendo esta más común en países de ingresos bajos y medianos (Schwartz & Dockery, 1992).

Otro ejemplo es que desde 2013 el Centro Internacional de Investigaciones sobre el cáncer de la OMS determinó que la contaminación del aire exterior es carcinógena para el ser humano y, además, las partículas de aire contaminado están estrechamente relacionadas con la creciente incidencia del cáncer, especialmente el cáncer de pulmón, asegurando también observar una relación con el aumento del cáncer de vías urinarias y vejiga (OPS, 2013).

Resumiendo, la constante retención de gases en la atmósfera desde distintas fuentes emisoras comienza a tener efecto no sólo en la temperatura terrestre, si no en la salud de las personas. Los efectos indirectos causados por estos gases y estrategias implementadas para reducir estos efectos serán mencionados a continuación.

2.1. Gases contaminantes en la atmósfera

En 1995 en México inició un programa para la elaboración de inventarios de emisiones de contaminantes en el medio ambiente, el cual se amplió en 2001 orientándose a la elaboración del Inventario Nacional de Emisiones de México (INEM) (SEMARNAT, Informe de la Situación del Medio Ambiente en México, 2008). Este es un instrumento para la gestión de la calidad del aire y contaminantes generados en el país, así como las diversas fuentes establecidas en una determinada área geográfica, como a nivel municipal o estatal y una temporalidad de un año específico de actividad, también llamado año base.

Los distintos inventarios se dividen en varias ramas dependiendo de los contaminantes a medir como los gases de efecto invernadero, entre otros. De acuerdo con el INEM, en México existen 2 tipos de fuentes de emisiones en la contaminación del aire: Las antropogénicas y las naturales, cuyas subdivisiones pueden visualizarse en la Figura 2.4. Estas fuentes se subdividen en 4 subfuentes emisoras:

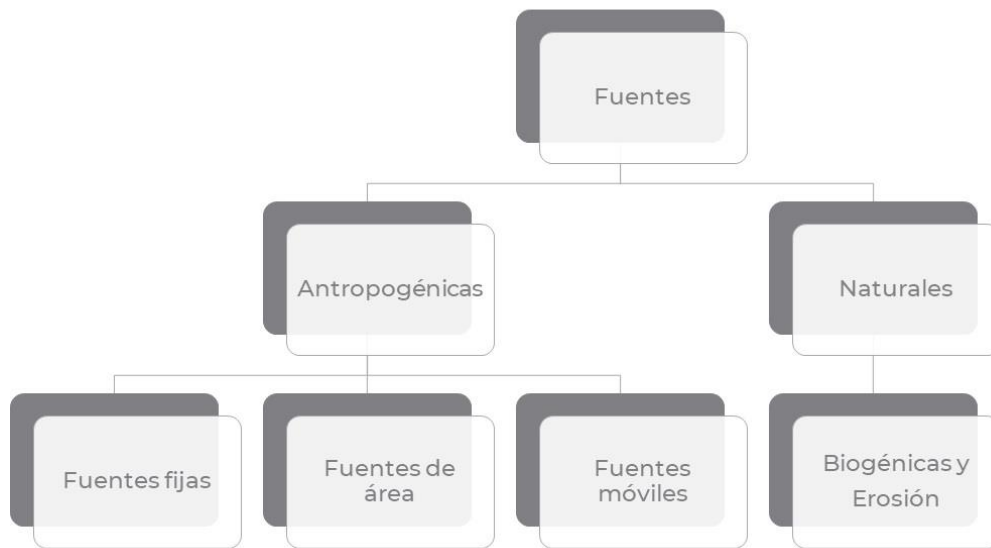


Figura 2.4. Fuentes de contaminación (SIINEM, 2019).

- Fuentes antropogénicas: Son las que son causadas directamente por el ser humano y sus actividades.
 - Fuentes Fijas o Puntuales: Son instalaciones fijas en una ubicación, cuyo fin es desarrollar operaciones o procesos industriales de manufactura que pueden generar emisiones contaminantes a la atmósfera.
 - Fuentes de Área: Son pequeñas, numerosas y dispersas, abarcan un área más que una ubicación y no pueden ser incluidas de manera eficiente en un inventario de fuentes fijas, pero colectivamente representan un porcentaje significativo de las emisiones de contaminantes. Aquí se incluyen los comercios, servicios, casas habitación, etc.
- * El INEM tiene definidas 28 categorías de Fuentes Fijas, y 7 categorías de Fuentes de Área subdivididas en 33 subcategorías.
- Fuentes Móviles (carreteras y no carreteras): Son los vehículos con motores de combustión y similares, que por su funcionamiento generan emisiones contaminantes a la atmósfera. Las fuentes móviles carreteras incluyen: tractocamiones, autobuses, camiones, automóviles, motocicletas; mientras que las fuentes móviles no carreteras comprenden: aviones, helicópteros, ferrocarriles, tranvías, embarcaciones, equipo y maquinarias de combustión interna.

- Fuentes Naturales: Se trata de cualquier fuente o proceso natural en la vegetación y los suelos que generen emisiones.
 - Emisiones biogénicas. Se trata de los contaminantes que la vegetación emite a la atmósfera; la mayor parte son hidrocarburos, específicamente compuestos orgánicos volátiles (COV). Incluso en ciertas áreas, las emisiones biogénicas de hidrocarburos no metánicos (HCNM) pueden ser comparables o superiores a las emisiones de las fuentes antropogénicas.
 - Emisiones de suelos. El óxido nitroso (N_2O) es producido naturalmente en los suelos como parte de los procesos de desnitrificación (reducción de nitritos y nitratos a nitrógeno gaseoso N_2 o NO_x). Los fertilizantes nitrogenados comerciales constituyen una fuente adicional de nitrógeno, lo cual incrementa las emisiones de óxido nitroso del suelo. Al igual que con el N_2O , la tasa de emisiones de NO_x de los suelos también depende de variables como el tipo de suelo, la humedad, la temperatura, etc.
 - Erosión eólica. Es un fenómeno natural que genera emisiones, sin embargo, debido a que dichas emisiones típicamente están asociadas con suelos, frecuentemente son tratadas como fuentes de área.

Todos los gases y partículas contaminantes por la primera clasificación del SINEM como fuente de emisión en México pueden visualizarse en la Figura 2.5.

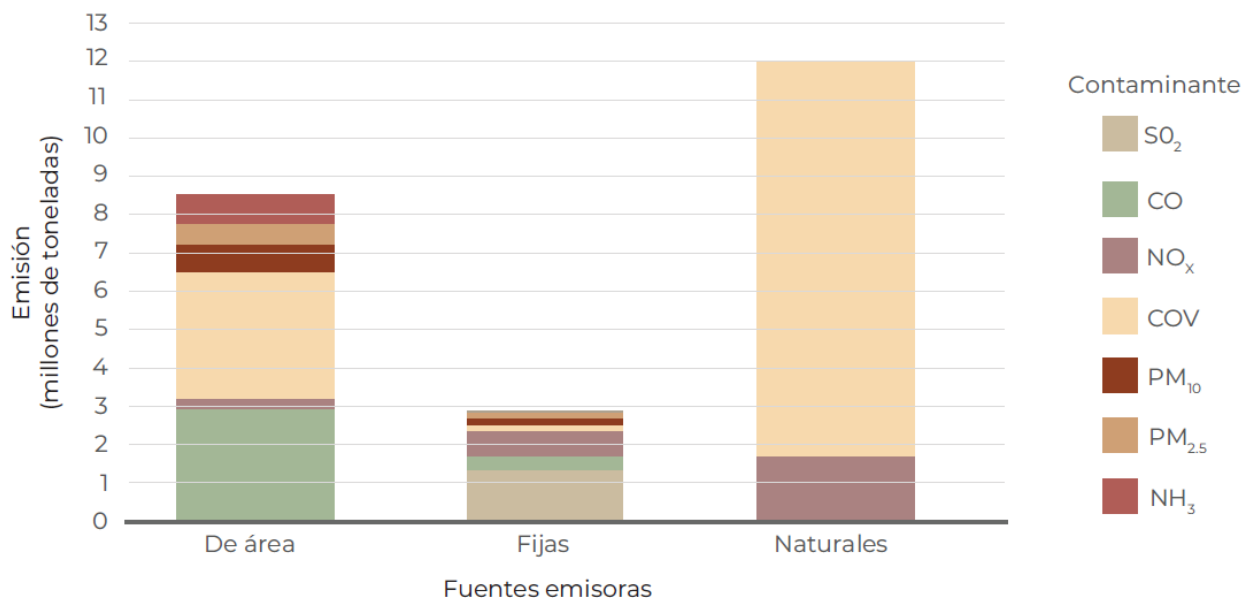


Figura 2.5. Emisión nacional de contaminantes de origen antropogénico, por fuente y contaminante, 2014 (SEMARNAT, Informe del Medio Ambiente en México, 2020) Donde CO es el monóxido de carbono, el SO₂ es dióxido de azufre, NO_x son óxidos de nitrógeno, COV son compuestos orgánicos volátiles, PM₁₀ son partículas menores a 10 micras, PM_{2.5} partículas menores a 2.5 micras de diámetro y NH₃ es amoniaco.

Los gases que forman parte de los contaminantes atmosféricos, que tienen un estándar de tolerancia y cuya concentración por norma, debe ser monitoreada de manera constante se describirán a continuación.

2.1.1 Material particulado o partículas (PM)

Se usan como un común indicador representativo de la contaminación del aire. De todos los contaminantes, es el que tiene mayor efecto en la población. Sus principales componentes son los sulfatos, nitratos, amoníaco, cloruro de sodio, hollín, polvos minerales y agua. Son una compleja mezcla de partículas sólidas y líquidas orgánicas e inorgánicas suspendidas en el aire. El tamaño de las partículas con un diámetro de 10 micras o menos (\leq PM10) son capaces de penetrar y alojarse profundamente dentro de los pulmones. También existen partículas aún más dañinas para la salud con un diámetro de 2.5 micras o menos (\leq PM2.5). Las PM2.5 pueden atravesar la barrera pulmonar y entrar en el sistema sanguíneo. La exposición crónica a partículas contribuye al riesgo de desarrollar enfermedades cardiovasculares y respiratorias, así como cáncer de pulmón.

- Efectos sobre la salud: Existe una estrecha relación cuantitativa entre la exposición a altas concentraciones de pequeñas partículas y el aumento de la mortalidad o morbilidad a largo y corto plazo. También se ha registrado que cuando las concentraciones de partículas pequeñas y finas son reducidas, la mortalidad también desciende, suponiendo que otros factores no intervengan. Esto permite efectuar proyecciones relativas al mejoramiento de la salud de la población que se podría esperar si se redujera la contaminación del aire con este tipo de partículas.
Incluso a muy bajas concentraciones no se ha podido identificar algún umbral por debajo del cual no se observen daños a la salud con este tipo de partículas.

2.1.2 Ozono (O₃)

El ozono a niveles del suelo, distinto al de la capa de ozono en la atmósfera superior, es uno de los principales componentes de la llamada “niebla tóxica”. Producto de la reacción fotoquímica de óxidos de nitrógeno (también contaminantes del aire) procedentes de las emisiones de vehículos o la industria y los compuestos orgánicos volátiles (COV) emitidos por vehículos de combustión interna, disolventes y la industria. Los niveles de ozono más elevados se registran durante las estaciones del año más cálidas como el verano y la primavera.

- Efectos sobre la salud: El ozono en el aire puede producir efectos nocivos en la salud humana como problemas respiratorios, provocar asma, reducir la función pulmonar y originar enfermedades pulmonares.

2.1.3 Dióxido de nitrógeno (NO₂)

El NO₂ es un contaminante atmosférico correlacionado con varias actividades humanas. Si una persona se expone durante un lapso corto a concentraciones superiores a 200 mg/m³, se considera gas tóxico que causa inflamación de las vías respiratorias. Es el componente principal de aerosoles de nitrato, constituyendo una parte importante de las PM_{2.5} y, en presencia de luz ultravioleta, del ozono. Las principales fuentes de emisión antropogénicas de NO₂ son los procesos de combustión como la calefacción, la generación de electricidad y motores de vehículos y barcos.

- Efectos sobre la salud: Los síntomas de bronquitis en niños asmáticos aumentan en relación con la exposición prolongada al NO₂. La disminución del desarrollo de la función pulmonar también se asocia con las concentraciones de NO₂ registradas actualmente en ciudades europeas y norteamericanas (OMM, Organización Meteorológica Mundial, 2019).

2.1.4 Monóxido de carbono (CO)

Es un gas inodoro e incoloro producido por la combustión incompleta de compuestos de carbono, es decir, los vehículos que funcionan con motores de combustión interna y la industria son las fuentes emisoras más comunes de este gas. Algunos procesos naturales también lo emiten, aunque en menor medida, tales como los incendios forestales o su emisión de los procesos naturales que se llevan a cabo en los océanos y la acumulación intramuros por procesos domésticos y el humo de los cigarrillos.

- Efectos en la salud: El efecto dañino principal lo constituye su afinidad para combinarse con la hemoglobina de la sangre, dando lugar a una elevada formación de carboxihemoglobina disminuyendo la cantidad de oxihemoglobina y por ende la entrega de oxígeno a los tejidos. El riesgo de la exposición al monóxido de carbono puede variar dependiendo de la exposición a pequeñas cantidades atmosféricas en individuos que padecen deficiencias circulatorias (personas que padecen angina de pecho o arterioesclerosis), hasta una intoxicación aguda por inhalación de grandes cantidades del contaminante en espacios cerrados y/o en un período corto de tiempo.

2.1.5 Dióxido de carbono (CO₂)

Es el gas inodoro e inodoro de efecto invernadero con más presencia en la atmósfera. Compuesto por un átomo de carbono y dos átomos de oxígeno, responsable de un aproximado de dos tercios del forzamiento radiativo. Las emisiones procedentes de la quema de combustibles fósiles, deforestación y otras fuentes traen como consecuencia la acumulación de alrededor del 44% de este gas en la atmósfera tan sólo en la última década, el 23% absorbido por océanos, 29% por la tierra y el 4% sigue sin atribuciones (OMM, Comunicados de prensa - Organización Meteorológica Mundial, 2020).

- Efectos en la salud: El principal efecto que produce el CO₂ es la asfixia por desplazamiento del oxígeno, produciéndose a concentraciones muy altas reduciendo la concentración de

oxígeno por debajo del 20%. En concentraciones altas, cercanas a las 30000 ppm, puede causar dolores de cabeza, falta de concentración, somnolencia, mareos y problemas respiratorios. Es importante señalar que las personas con problemas de asma o síndrome de sensibilidad química múltiple (SQM) no deben exponerse a altas concentraciones de CO₂. Los niños debido a su metabolismo y actividad producen mucho más CO₂ que los adultos.

2.1.6 Metano (CH₄)

Otro gas de efecto invernadero cuya permanencia en la atmósfera es inferior de 10 años, ha aumentado en un 260 % con respecto a los niveles preindustriales al situarse en 2019 en 1 877 ppm. El aumento registrado entre 2018 y 2019 fue ligeramente inferior al observado entre 2017 y 2018, pero siguió siendo mayor que la media del último decenio. El metano es el causante de aproximadamente el 16 % del forzamiento radiativo debido a los gases de efecto invernadero de larga duración. Cerca del 40 % de ese gas que se emite a la atmósfera procede de fuentes naturales, mientras que aproximadamente el 60 % proviene de fuentes antropogénicas como la ganadería de rumiantes, cultivo de arroz, explotación de combustibles fósiles, vertederos y combustión de biomasa.

- Efectos en la salud: Al interactuar con la luz solar, el metano favorece la formación de ozono a nivel del suelo. Al quemarse, se produce carbón negro, componente de las PM_{2.5}. Estas partículas son tan pequeñas que pueden infiltrarse en el torrente sanguíneo (Como ya se mencionó en las PM) y está asociado con enfermedades cardiovasculares, respiratorias y pulmonares. Es uno de los contaminantes de mayor preocupación por alta presencia en las ciudades (AIDA, 2020).

2.1.7 Óxido nitroso (N₂O)

Es un gas de efecto invernadero y un producto químico que disminuye la capa de ozono, alcanzó 3320 ppm en 2019, es decir, aumentó 123 % con respecto a los niveles preindustriales. El incremento en la concentración de este gas entre 2018 y 2019 también fue menor al observado entre 2017 y 2018, e igual a la tasa de aumento medio de los últimos diez años.

- o Efectos en la salud: Los niveles bajos de óxidos de nitrógeno en el aire pueden irritar los ojos, la nariz, la garganta, los pulmones, causar tos y una sensación de falta de aliento, cansancio y náusea. También puede producir acumulación de líquido en los pulmones de 1 a 2 días después de la exposición. Respirar altos niveles de óxidos de nitrógeno puede producir quemaduras rápidamente, espasmos y dilatación de los tejidos en la garganta y las vías respiratorias superiores, reduciendo la oxigenación de los tejidos del cuerpo, produciendo acumulación de líquido en los pulmones y la muerte. Si la piel u ojos entraran en contacto con altas concentraciones de monóxido de nitrógeno gaseoso o dióxido de nitrógeno líquido probablemente sufriría quemaduras graves (ToxFAQs, 2002).

Un esquema donde se observan los sectores anteriormente mencionados de las distintas fuentes de emisión se puede observar en la Figura 2.6.

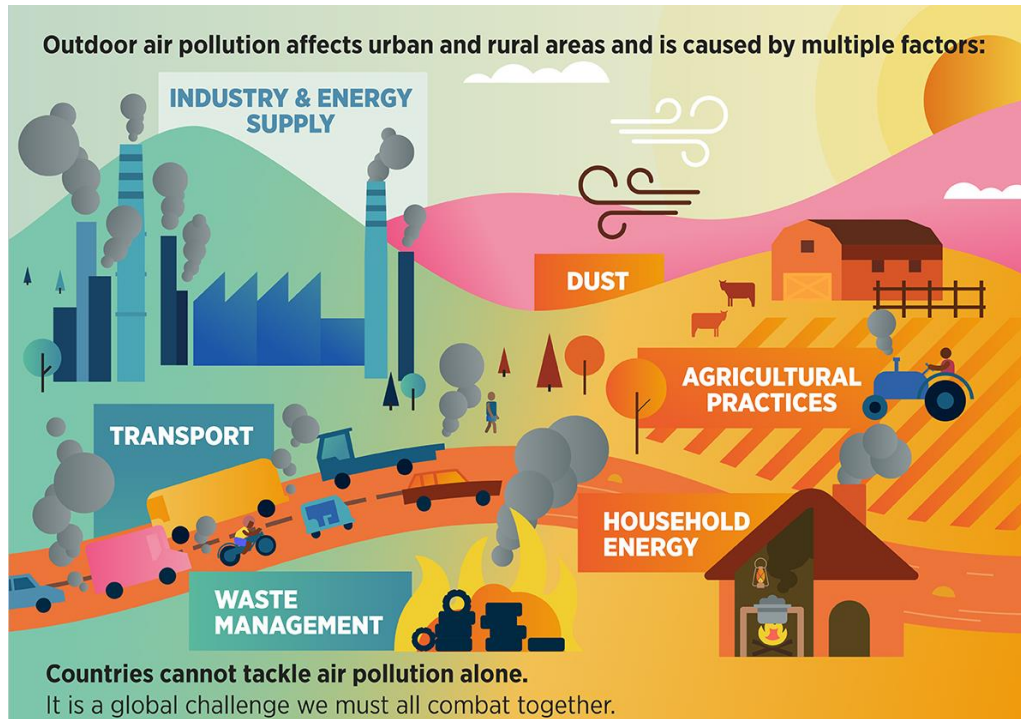


Figura 2.6. Diversas fuentes de emisión de gases contaminantes (OMM, Organización Meteorológica Mundial, 2019).

Los contaminantes del aire emitidos en mayor proporción en México por fuentes antropogénicas en 2014, sin considerar a las fuentes móviles, fueron las PM (3.4 millones de toneladas; 30.5%), el monóxido de carbono (CO; 3.2 millones de toneladas; 28.2% del total) y el dióxido de azufre (SO₂; 1.3 millones de toneladas; 11.9%). Al resto de los contaminantes le correspondió un porcentaje entre el 6 y el 9% como se muestra en la Figura 2.7.

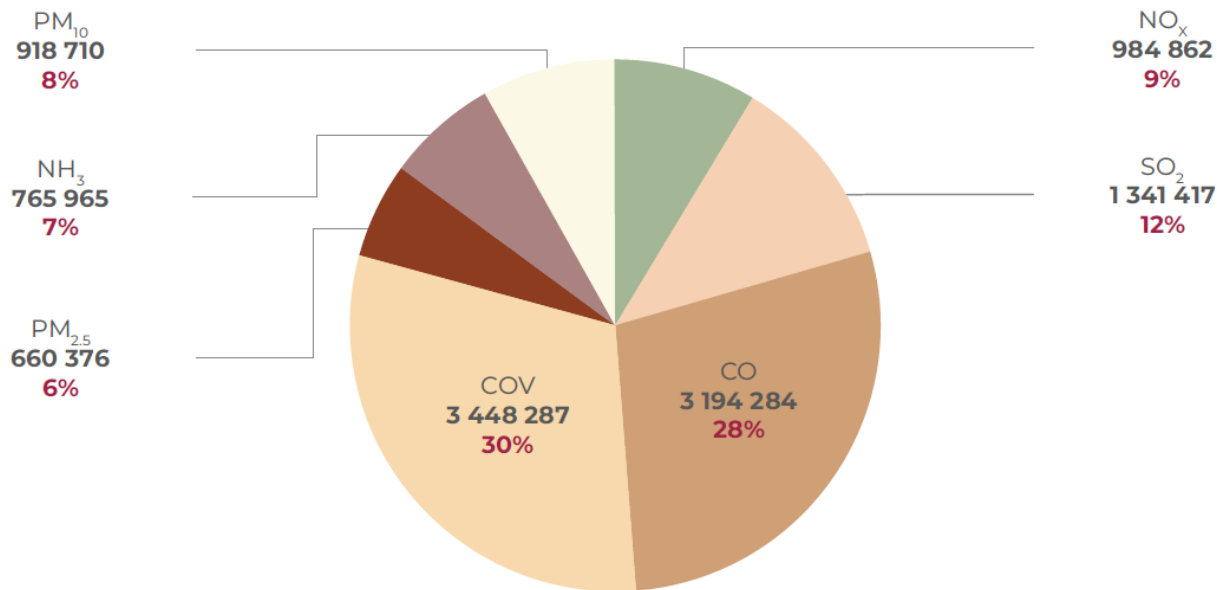


Figura 2.7. Emisión nacional de contaminantes de origen antropogénico por contaminante, 2014 (SEMARNAT, Informe del Medio Ambiente en México, 2020).

De acuerdo con la Consultoría para la Investigación Aplicada y el Desarrollo (INyDES), 1 de cada 6 hogares en América Latina usan combustibles sólidos, que producen concentraciones de material particulado. Cerca del 25% de las emisiones totales provienen del sector del transporte y de la extracción, distribución y refinación de combustibles. Además, tal sólo América Latina aporta el 10% del total mundial de emisiones de gases de efecto invernadero (INyDES, 2019).

Otros contaminantes importantes y que atañen al propósito del presente trabajo adquiriendo importancia no sólo por sus efectos a la salud a concentraciones altas, si no por la cantidad de fuentes de emisión, son los óxidos de azufre.

2.2 Óxidos de azufre

Los óxidos de azufre (SO_x) son moléculas que se componen de un átomo de azufre y varios átomos de oxígeno como los de la Figura 2.8. Pueden ser producidos desde fuentes naturales como las erupciones de los volcanes, aguas termales, corrientes de gas, descomposición de materia orgánica y reducción de bacterias anaeróbicas (Hansell & Oppenheimer, 2004, Baxter, Baubron, & Coutinho c, 1999, Shah, Tsapatsis, & Siepmann, 2017). El dióxido de azufre (SO₂) es la forma predominante encontrada en la atmósfera baja. Son gases que pueden ser detectados en un rango de 1000 a 3000 µg/m³ (FACAQ, 1987). Las actividades humanas contribuyen a un 95% de las emisiones de óxidos de azufre. El más importante, después del SO₂, es el trióxido de azufre u óxido de azufre (VI) (SO₃) que no se encuentra en forma gaseosa a temperatura ambiente. Aparte del dióxido de azufre, el aire del medio ambiente puede estar contaminado con trióxido de azufre. De hecho, el SO₃ es más comúnmente encontrado en el proceso de formación del ácido sulfúrico (H₂SO₄).

Como el SO_2 es el más común de estos compuestos es muy común que este sea el compuesto al que diversos autores se refieran al hablar de SO_x en general. También, es el que se encuentra dentro de los contaminantes atmosféricos.

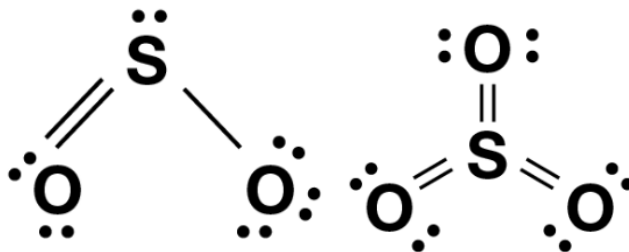


Figura 2.8. Moléculas de óxidos de azufre. A la izquierda SO_2 y a la derecha SO_3 .

2.3 Dióxido de azufre

El SO_2 es una molécula formada por 3 átomos y que tiene un alto momento dipolar (1.6 debyes) y una geometría angular visualizada en la Figura 2.9. Su estructura es de una molécula doblada con simetría y puede explicarse en términos de 2 estructuras de resonancia como los de la Figura 2.10. Es un gas incoloro e irritante, con un olor desagradable identificado como un contaminante atmosférico. Sin embargo, el dióxido de azufre es el componente mayoritario, siendo esta la especie química que se usa como indicador del grupo de óxidos de azufre, referido comúnmente como SO_x . Un esquema de las fuentes de emisión de este compuesto puede observarse en la Figura 2.11. El SO_2 no es inflamable o explosivo, es soluble en agua y tiene una densidad mayor a la del aire ambiental (CeMCAQ, 2017). Más de la mitad de las emisiones de óxidos de azufre que llegan a la atmósfera se producen por actividades humanas, sobre todo por la combustión de carbón, petróleo y por la industria metalúrgica, debido a que el azufre reacciona con el oxígeno en el proceso de combustión, formando SO_2 . En los procesos metalúrgicos, se liberan grandes cantidades de este gas debido a que se emplean frecuentemente los metales en forma de sulfuros o como un producto de la extracción del cobre (Bhuiyan, Khan, Zaman, & Hishan, 2018).

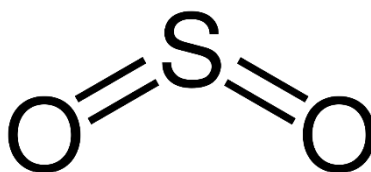


Figura 2.9. Forma común del SO_2 .

Debido a su alta solubilidad (107 g/L), el SO₂ en estado líquido es usado como disolvente (Perkins, 2016). En la industria alimenticia es usado como conservador y antioxidante para jugos, fruta, mermeladas, vinos, etc. (ECHA, 2020).

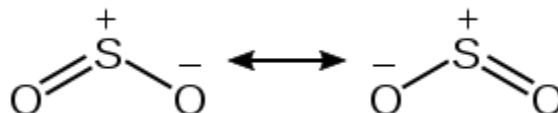
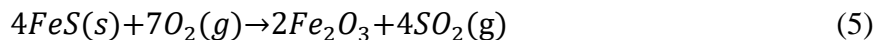
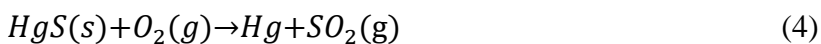
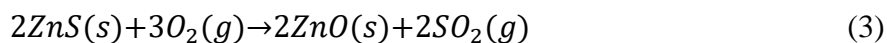
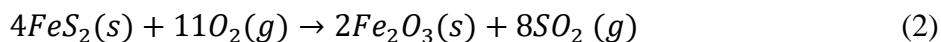
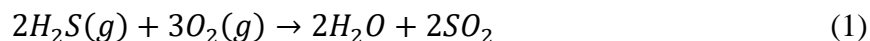


Figura 2.10. Estructuras de resonancia del SO₂.

Como se observa en las Ecuaciones (1), (2), (3), (4) y (5) el SO₂ es el producto de la combustión de azufre o de compuestos inorgánicos como el ácido sulfhídrico, la pirita, la esfalerita y el cinabrio (sulfuro de mercurio) que también liberan SO₂ (Atkins, 2010).



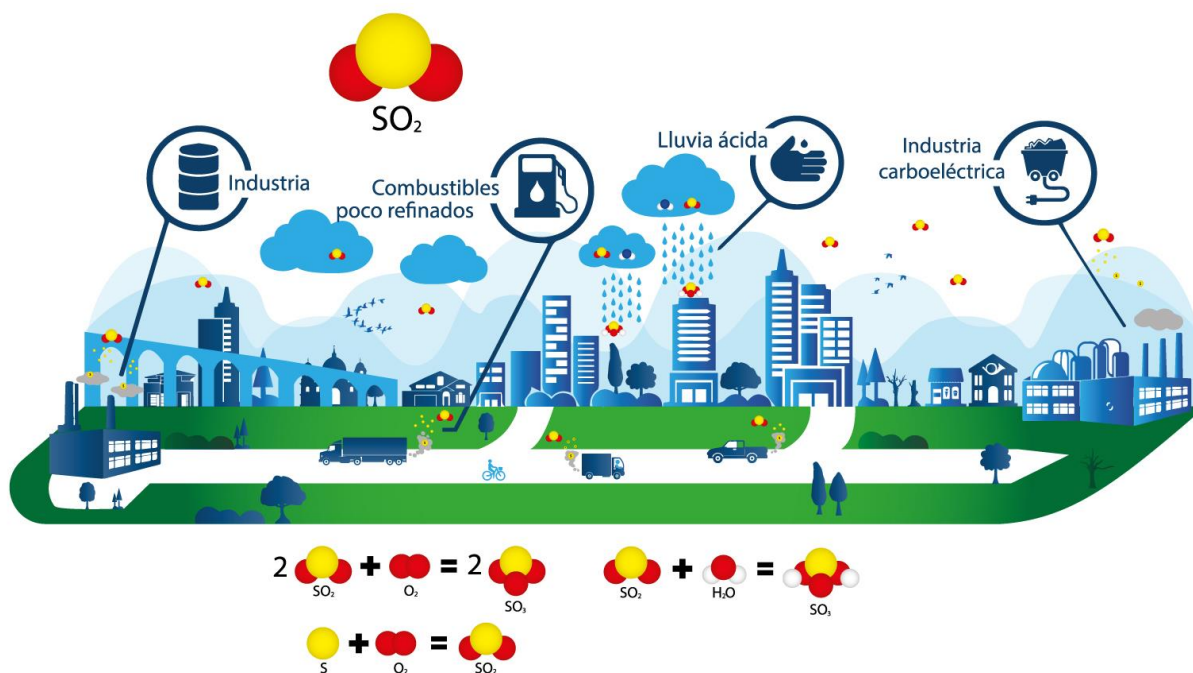


Figura 2.11. Esquema de principales fuentes de SO_2 (CeMCAQ, 2017).

2.3.1 Daños a la salud causados por SO_2

Cuando se inhala es usual que se presenten efectos en el sistema respiratorio, causando inflamación aguda o crónica e irritación en las mucosas respiratorias. El SO_2 puede llegar a causar broncoconstricción y agravar enfermedades respiratorias y cardiovasculares ya existentes. Es decir, los grupos más vulnerables son los que presentan enfermedades como el asma, bronquitis o enfisema, así como los niños y adultos mayores (OMS, World Health Organization, 2005, O'Connor, y otros, 2008, Amadeo, y otros, 2015, Dales, Chen, Frescura, Liu, & Villeneuve, 2009). Aunque en gran cantidad es considerado como un contaminante debido a que interviene con el ciclo natural del azufre, este también se produce de manera endógena, siendo una especulación el que tenga efectos fisiológicos a nivel cardiovascular incluyendo la vasodilatación y la regulación de la función cardíaca (Matoane & Diab, 2003, Amoatey, Omidvarborna, Baawain, & Al-Mamun, 2019). A concentraciones a partir de las 100 ppm es sumamente peligroso (ATSDR, 1998). Otro efecto que puede tener el SO_2 sobre el medio ambiente se da cuando este reacciona con agua o vapor de agua por su efecto higroscópico, transformándose en aerosoles de ácido sulfuroso y ácido sulfúrico como se muestra en las ecuaciones (6) y (7) respectivamente (Singh & Agrawal, 2008).



Este proceso junto con contaminantes como NO_x reaccionando con agua y produciendo ácido nítrico (HNO_3) da origen a la lluvia ácida (Kasting, Zahnle, & Pinto, 1989), teniendo efectos ecológicos importantes por ejemplo, en el hábitat de peces volviéndolos lugares inhóspitos (Charlson, Lovelock, Andrae, & Warren, 1987), la corrosión de metales y estructuras como edificios, y la alteración del ciclo del azufre al caer en la tierra y ser absorbido posteriormente por las plantas (Menz & Seip, 2004), este proceso incrementa la capacidad de estas plantas de absorber metales pesados como el aluminio (Al), mercurio (Hg), plomo (Pb), zinc, (Zn), cromo (Cr), y cadmio (Cd) que pueden a llegar los animales que se alimentan de ellas y por supuesto, a los humanos (Hernandez, Probst, Probst, & Ulrich, 2003).

El criterio para evaluar la calidad del aire con respecto al dióxido de azufre (SO_2) en México es el valor normado para la protección de la salud de la población en la norma NOM-022-SSA1-2019 (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, 2020).

El rol que juega el azufre en los ecosistemas está directamente relacionado con el ciclo del azufre y es afectado por la concentración de ácido sulfhídrico (H_2S) y SO_2 en la atmósfera que origina la lluvia ácida descrita (Qian, y otros, 2019).

Hasta el año 2017, el reporte de la Organización Meteorológica Mundial (OMM) del cambio en la concentración de partículas contaminantes en el aire reportaba las concentraciones de SO_2 , pero debido a un cambio sustancial en los demás contaminantes se pausó el registro de este contaminante como se puede observar en la Figura 2.12.

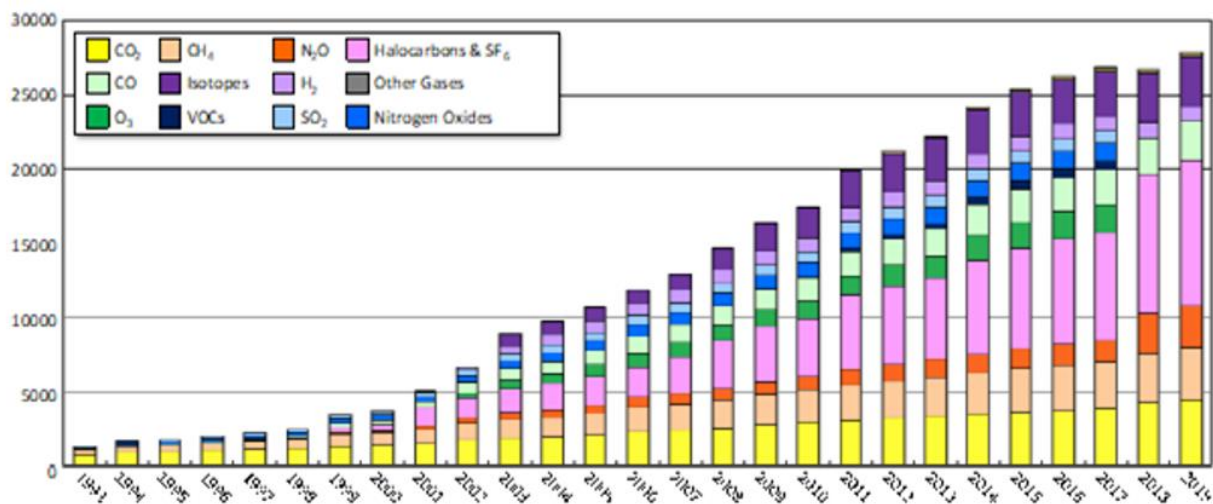


Figura 2.12. Concentración de gases en la atmósfera reportados de 1993 a 2019, partes por millón (OMM, Comunicados de prensa - Organización Meteorológica Mundial, 2020).

El dejar de registrar este contaminante, según el informe ambiental de 2019, se debe a la comercialización de gasolina sin azufre en el país. La concentración de SO_2 en ppm en algunas ciudades de México se puede observar en la Figura 2.13 donde sólo Salamanca y la ZMVM cuentan con datos del periodo de años del 2000 al 2014. En ambos casos, la concentración de este contaminante ha tendido a disminuir en el tiempo, aunque no ha sido lo suficiente para estar por

debajo de lo establecido en la norma como límite anual (0.025 ppm). Se observa también que sólo 4 ciudades estuvieron por debajo del límite permisible, pero no han sido monitoreadas con anterioridad para hacer una comparativa del comportamiento local.

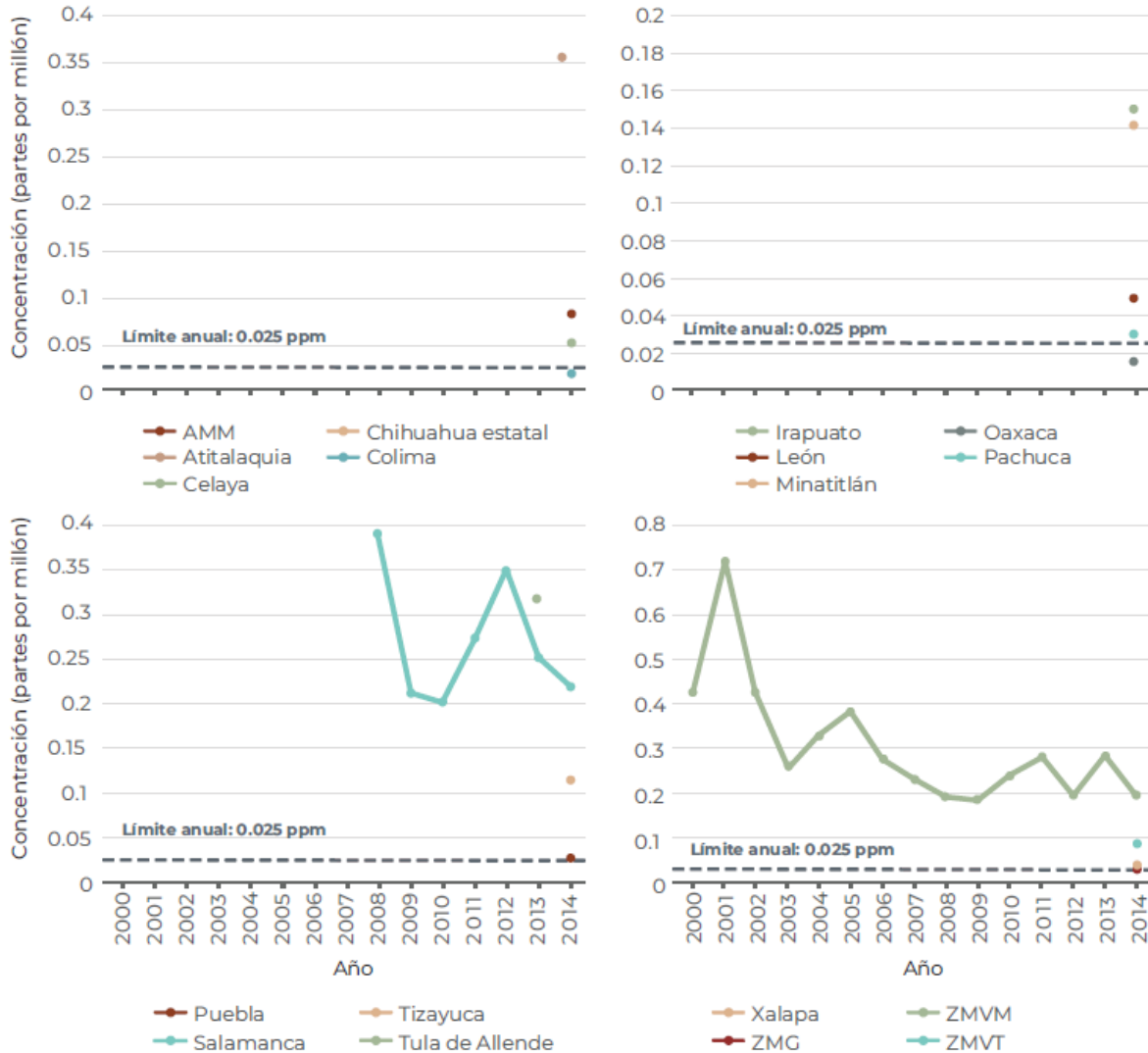


Figura 2.13. Concentración anual del SO₂ (promedio anual de las concentraciones horarias), 2000 – 2014 (SIINEM, 2019).

De la Figura 2.13 se puede rescatar el hecho de que actualmente México cuenta con seis refineras (Minatitlán, Cadereyta, Madero, Salamanca, Salina Cruz y Tula) y tres tipos de petróleo reportados en documentos oficiales de PEMEX: Olmeca, Istmo y Maya (PEMEX, 2012). Datos que empatan con las gráficas ya que los sitios con mayor concentración de SO₂ en aire son las ciudades en donde se encuentran estas refineras.

Resulta entonces, injustificable que las emisiones de SO₂ dejen de ser registradas por la implementación de combustibles sin azufre en el sector transporte, cuando la mayor emisión se da en ciudades con refineras.

2.4 Soluciones implementadas para la reducción de gases contaminantes

La mayor parte de fuentes de contaminación del aire no están en control de la ciudadanía, y requieren medidas por parte de los gobiernos y de las instancias normativas nacionales e internacionales en diversos sectores como transporte, gestión de residuos energéticos, construcción y agricultura. De acuerdo con la OMS, algunos ejemplos de políticas relativas a los sectores de transporte, planificación urbana, generación de electricidad e industria, encaminados a disminuir la contaminación del aire son los siguientes:

- Sector industrial: Implementación de tecnologías limpias para reducir las emisiones de chimeneas industriales; mejorar la gestión de desechos urbanos y agrícolas, incluyendo la recuperación del gas metano de vertederos como alternativa a la incineración (Para usarse posteriormente como biogás).
- Sector energético: Este da la garantía de acceso a soluciones asequibles de energía limpia para uso doméstico como cocinar, calentar y alumbrar.
- Transporte: Adopción de métodos limpios de generación de electricidad, priorizar el transporte urbano haciéndolo más rápido y eficiente que el particular, mejorar los sitios peatonales y de movilidad no motorizada en ciudades, y el transporte interurbano de cargas y pasajeros por ferrocarril; reducción de vehículos pesados de motor diésel y uso de vehículos combustibles de bajas emisiones, especialmente combustibles con bajo contenido de azufre.
- Planificación urbana: Desarrollo de la eficiencia energética de edificios y concentración de las ciudades.
- Generación eléctrica: Aumento del uso de combustibles de bajas emisiones y fuentes de energía renovable sin combustión (solar, eólica o hidroeléctrica); generación conjunta de calor y electricidad; y generación distribuida de energía (por ejemplo, generación de electricidad mediante redes pequeñas y paneles solares).
- Gestión de desechos municipales y agrícolas: Creación de estrategias de reducción, separación, reciclado y reutilización de desechos, métodos de gestión biológica de desechos como la digestión anaeróbica para producir biogás, con métodos viables y alternativas económicas en sustitución de las actuales como la incineración de desechos sólidos. En casos en que la incineración sea inevitable, la crucial utilización de tecnologías de combustión con rigurosos controles de emisión.

En México, han sido desarrollados instrumentos para revertir las tendencias al deterioro y obtener lecturas por debajo de los límites estipulados de contaminantes. Entre los programas más importantes están los de gestión para mejorar la calidad del aire, conocidos como ProAire, que incluyen acciones la reducción y control de las emisiones a corto y mediano plazo, enfocados en las principales fuentes de emisión. Los programas ProAire se aplican en zonas metropolitanas o ciudades que por el tamaño de su población y su actividad industrial presentan mayores niveles de contaminación atmosférica.

Además de la existencia de programas, también se han aplicado propuestas para el mejoramiento de combustibles (Por el cual se dejaron de medir niveles de SO₂ en el aire), la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) en coordinación con otras dependencias del

gobierno federal, es responsable de establecer los programas de reducción de emisiones en las industrias de jurisdicción federal, así como en los vehículos automotores nuevos en planta. Así mismo, la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA) establece que las autoridades locales tienen la tarea de instrumentar los programas de verificación vehicular y gestionar más programas de gestión para mejorar la calidad del aire en sus respectivas entidades federativas, con la posterior evaluación y, en su caso, aprobación de la SEMARNAT. Las estrategias implementadas en materias de normativas y leyes para tomar acción contra las emisiones de contaminantes al medio ambiente que el gobierno mexicano ha implementado se resumen en la Figura 2.14.

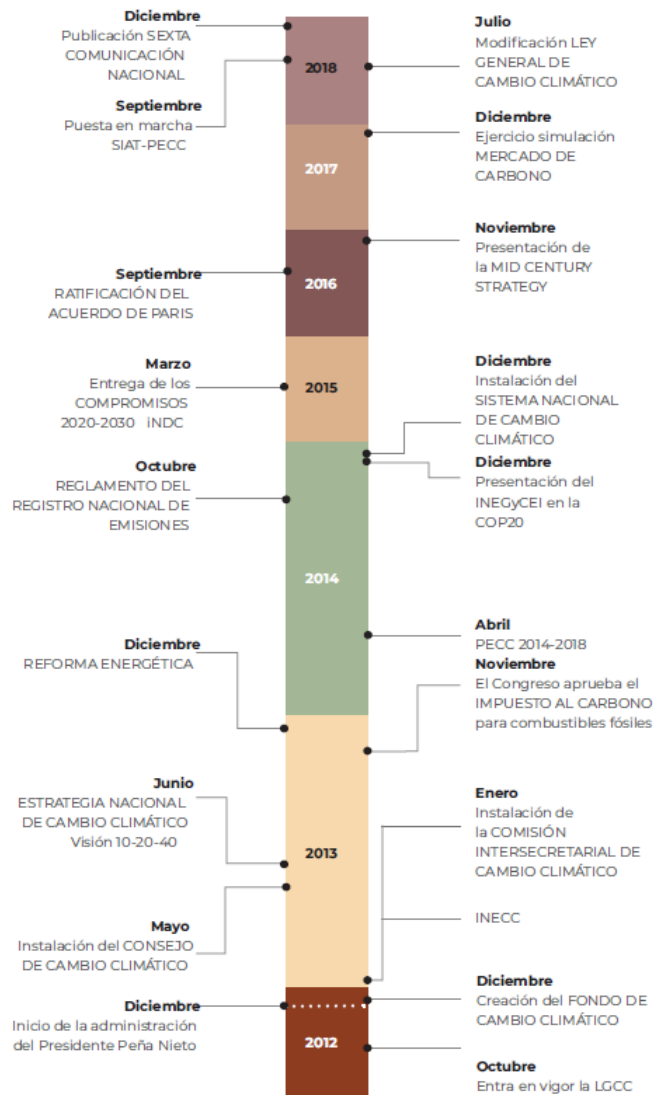


Figura 2.14. Lapsos con las medidas que México ha tomado para contrarrestar los efectos del cambio climático por la contaminación (SEMARNAT, Informe del Medio Ambiente en México, 2020).

2.4.1 Directrices de la OMS sobre la calidad del aire

Las Directrices de la Organización Mundial de la Salud fueron publicadas en 2005 para ofrecer orientación general relativa a umbrales y límites para contaminantes atmosféricos clave que causan riesgos sanitarios. Estas directrices señalan que mediante la reducción de la contaminación con partículas (PM10) de 70 a 20 microgramos por metro cúbico ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) es posible reducir en un 15% el número de defunciones relacionadas con la contaminación del aire (OMS, Calidad del aire y salud, 2018).

Las Directrices se aplican en todo el mundo (Regiones de la OMS) y se basan en la evaluación, realizada por expertos, de las pruebas científicas actuales concernientes a:

- Partículas (PM): Las mediciones de la calidad del aire se notifican como concentraciones medias diarias o anuales de partículas PM10 por metro cúbico (m^3) de aire. Las mediciones de la calidad del aire describen esas concentraciones de PM expresadas en microgramos (μ)/ m^3 . Cuando se dispone de instrumentos de medición suficientemente sensibles, se notifican también las concentraciones de partículas finas (PM2,5 o más pequeñas). Para partículas finas (PM2.5) los valores son de 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de media anual, 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de media en 24h. Para partículas gruesas (PM10) 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de media anual, 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de media en 24h.
- O₃: 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de media en 8h. El límite recomendado en las Directrices de la OMS sobre la Calidad del Aire, de 2005, se redujo del nivel de 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ establecido en ediciones precedentes de esas Directrices con base en pruebas concluyentes sobre la relación entre la mortalidad diaria y concentraciones de ozono inferiores.
- NO₂: 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de media anual o 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de media en 1h. El valor actual de 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ es para proteger a la población de los efectos nocivos para la salud del NO₂ gaseoso y no ha cambiado respecto al recomendado en las directrices anteriores.
- CO: La concentración de monóxido de carbono, como contaminante atmosférico, no debe rebasar el valor permisible de 11 ppm o lo que es equivalente a 12.595 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en promedio móvil de ocho horas una vez al año, como protección a la salud de la población susceptible.
- SO₂: La concentración de SO₂ en períodos promedio de 10 minutos no debe superar los 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, o bien, los límites normados máximos de concentración para proteger la salud son de 0.075 ppm para el límite de 1 hora. Un porcentaje de personas con asma puede experimentar cambios en la función pulmonar y síntomas respiratorios tras períodos de exposición al SO₂ de tan solo 10 minutos. La directriz referente a la concentración de SO₂ en 24 horas, se ha cambiado respecto a las anteriores de 125 a 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ o bien 0.04 ppm basándose en las siguientes consideraciones:
 - Los efectos nocivos sobre la salud que están asociados a niveles de SO₂ son muy inferiores a los marcados por las directrices.
 - La causalidad de los efectos de bajas concentraciones de SO₂, hace probable que la reducción de las concentraciones disminuya la exposición a otros contaminantes.

Si se alcanzaran las metas medias marcadas por las directrices se podrían esperar reducciones importantes de los riesgos de enfermedades agudas y crónicas derivadas de la contaminación del aire. No obstante, los valores establecidos en las Directrices deberían ser el objetivo final.

Los efectos sanitarios de las partículas provienen de la exposición que actualmente experimentan muchas personas, tanto en las zonas urbanas como rurales, bien sea en los países desarrollados o en los países en desarrollo, aun cuando la exposición en muchas ciudades en rápido desarrollo suele ser actualmente muchísimo más alta que en ciudades desarrolladas de tamaño comparable.

En las Directrices de la OMS sobre la Calidad del Aire se estima que una reducción media anual de las concentraciones de partículas (PM10) de 35 a 10 microgramos/m³, común en muchas ciudades en desarrollo, permitiría reducir el número de defunciones relacionadas con la contaminación en aproximadamente un 15%. Sin embargo, incluso en la Unión Europea, donde las concentraciones de PM de muchas ciudades cumplen los niveles fijados en las Directrices, se estima que la exposición a partículas de origen antropogénico reduce la esperanza media de vida en 8.6 meses (OMM, Medio Ambiente, 2020). Todas estas directrices de tolerancia pueden encontrarse en fuentes oficiales como la página oficial de la Secretaría de Medio Ambiente (SEMARNAT, Consulta Temática, 2019) o de la Organización Mundial de la Salud ya que están siendo actualizadas constantemente.

En 2016, el 91% de la población vivía en lugares donde no se respetaban las Directrices de la OMS sobre la calidad del aire.

2.4.2 Soluciones para emisiones de SO₂

Mundialmente, las principales industrias emisoras de contaminantes, hoy en día enfrentan fuertes políticas contra la emisión de SO₂ aplicando impuestos mayores o multas, así como se han implementado políticas contra la emisión de gases de efecto invernadero como el CO₂ (Speck, 2013).

En nuestro panorama, en 2014 se emitieron a nivel nacional, sin considerar a las fuentes móviles, alrededor de 23.3 millones de toneladas de contaminantes, donde tan sólo en la Zona Metropolitana del Valle de México se emitieron 1.39 millones de toneladas de contaminantes.

La Figura 2.15 muestra los gases contaminantes emitidos en México durante el año 2017 y la Figura 2.16 muestra los sectores que más emitieron estos contaminantes por cantidad en toneladas durante ese mismo año. De estas gráficas se pueden realizar un par de observaciones: El contaminante más fue emitido a la atmósfera con un aproximado de más de 10 mil toneladas fue el H₂S que es un precursor para la formación de SO₂ al combinarse con el Oxígeno del aire. A nivel nacional, el sector que emitió más contaminantes atmosféricos en 2017 fue el generador de energía eléctrica con un total aproximado de 70 mil toneladas que es casi 50 veces lo emitido por el sector automotriz, que emitió un aproximado de 13 mil toneladas. Según datos del mismo informe ambiental del año 2019, el sector con más regulaciones ha sido el sector automotriz con los programas de verificación vehicular del cual cada estado se encarga de implementar. Resulta interesante observar que los sectores que son notoriamente más peligrosos para la salud en México,

incluyendo el de hidrocarburos, tengan menos regulaciones e incluso haya recientes propuestas y reformas a estos dos sectores no para ser regulados, si no para ampliarlos incluso con la construcción de nuevas plantas de generación de energía a partir de la quema de gas y refinерías de petróleo, causado más daño al medio ambiente y subsecuentemente a la salud de la población. También, como puede observarse de la Figura 2.16, la industria en México, siendo que las fuentes de emisiones fijas son las mayores emisoras de SO₂, tan solo en 2014 fue causante de más de un millón de toneladas tan sólo en 2014.

Es sencillo de concluir lo contradictorio de tratar de implementar programas como ProAire cuyas mediciones demuestran una grave situación a niveles estatales con niveles de contaminación por encima de los establecidos por la OMS cuando con estos nuevos programas sería inevitable incrementar los niveles de emisión de gases como el CO₂ y el SO₂.

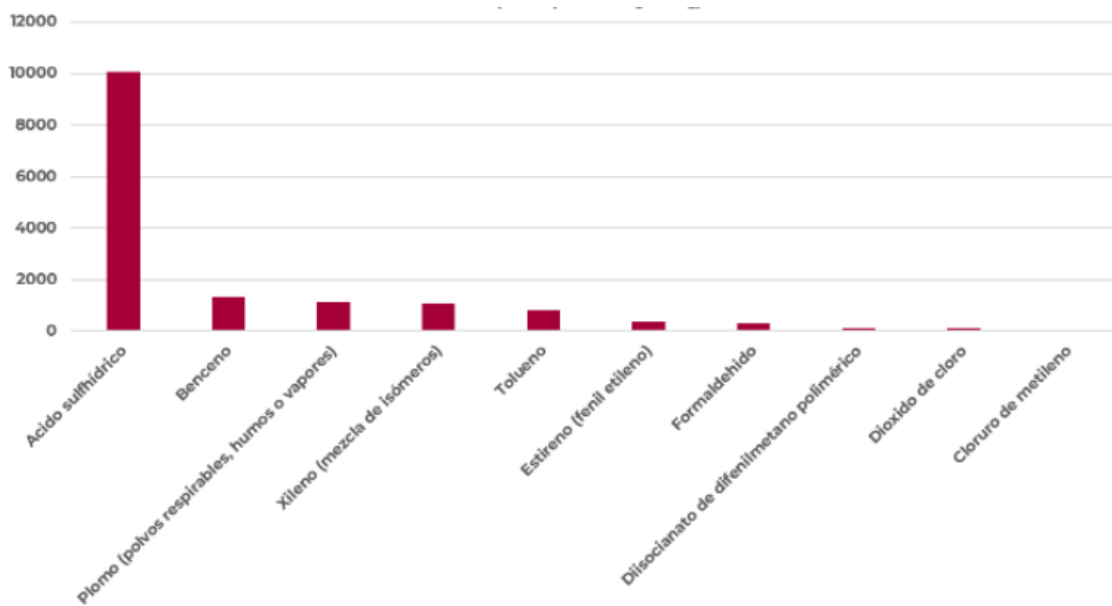


Figura 2.15. RETC 2017 Sustancias emitidas al aire en México (ton/año) (SEMARNAT, Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (RETC), 2019).

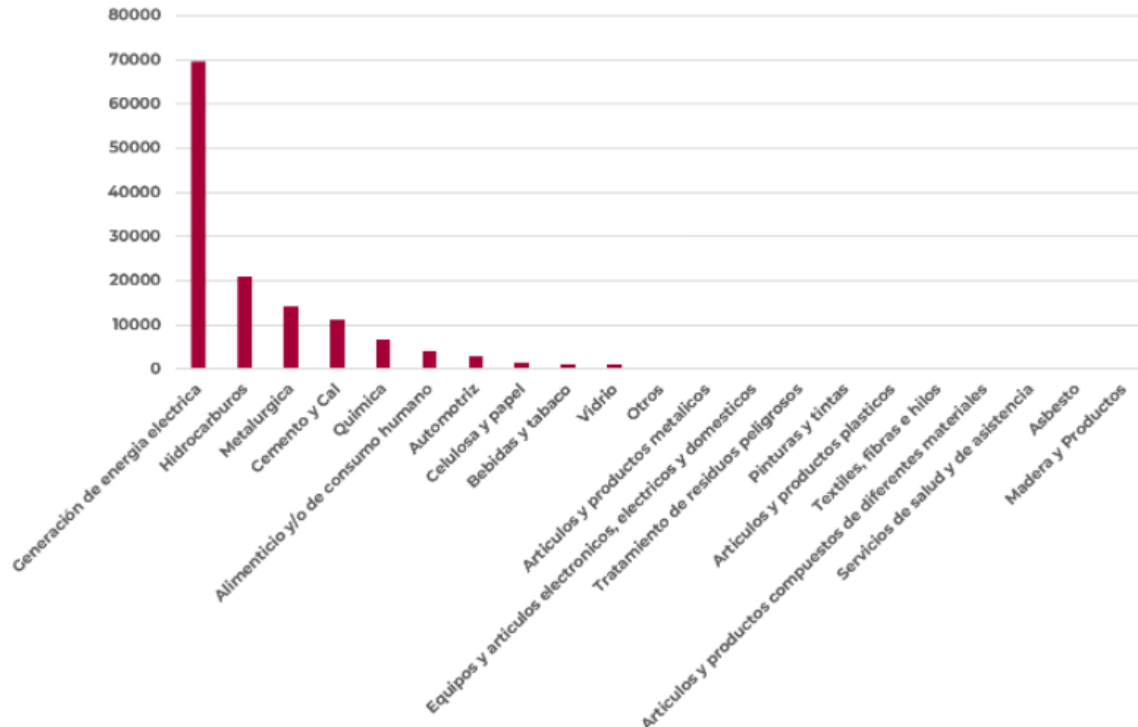


Figura 2.16. RETC 2017 Emisiones totales por sector en México (ton/año) (SEMARNAT, Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (RETC), 2019).

Las gráficas corresponden a los datos nacionales más recientes que se tienen ya que son los datos señalados del informe 2019 que se publica en el segundo semestre del siguiente año, en este caso, el año 2020. El informe anterior es del año 2015 con datos de años anteriores.

Es claro que las políticas que incluyan un costo económico para las empresas emisoras, en México, no son una solución para disminuir la contaminación del aire, es por eso, que la solución más apropiada por su práctica implementación en países en vías de desarrollo es la del desarrollo de tecnologías para la captura de la mayoría de los contaminantes, específicamente el SO_2 , causado por fuentes antropogénicas.

2.5 Remediación de medios contaminados con SO_2

Reducir estas emisiones siendo la solución más factible para seguir evitando la alteración de los ciclos naturales, por ejemplo, el ciclo del nitrógeno cubre las necesidades y actividades humanas en la actualidad, pero hacen de superar este reto una tarea complicada. Una acción inmediata y también parte de una solución general a largo plazo es atrapar estos contaminantes, como en una coladera, antes de que sean dispersados en la atmósfera, a la par de investigar, crear e implementar procesos que reduzcan estas emisiones.

Al paso del tiempo, muchas estrategias se han desarrollado para la remediación de medios contaminados con SO_2 (Sotirchos & Smith, 2004, Vágó, Petho, Horváth, Tóth, & Oláh, 2011, Ros, Montes-Moran, Fuente, Nevskai, & Martin, 2006). Una de las primeras técnicas fue desarrollada

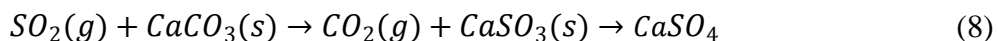
en 1933 (Adams, 1933), que constaba en la manipulación de las variables como la velocidad del líquido, la velocidad del SO₂ y la temperatura del mecanismo de la adsorción del contaminante. En 1977 se propuso la adsorción de este compuesto con el uso de medios alcalinos como el hidróxido de sodio (NaOH) (Hikita, Asai, & Tsuji, 1977) siendo un rompeaguas para la investigación de medios alcalinos para la remediación. Similarmente, compuestos alquilanimicos fueron usados aprovechando su propiedad alcalina. Cuatro diferentes aminas fueron reportadas en 1987 que fueron usadas en condiciones anhídridas (Maddox, Mains, & Rahman, 1987). Sin embargo, tiempo después se descubrió que los complejos formados por la captura de SO₂ eran muy inestables y se descomponían fácilmente.

La mayor desventaja de estos métodos es el costo de recuperación ya que las tuberías e instrumental utilizado en los experimentos, sufría de corrosión por la presencia de H₂S (Rochelle, 2009).

Estas desventajas lograron el desarrollo de nuevas técnicas que no tuvieran altos costos como la desarrollada en 2018 por el grupo de investigación de Mok, que consistía en 2 pasos para absorber una mezcla de SO₂ y NO_x empleando una cámara ozonizante y una solución reductora de Na₂S. El SO₂ fue removido en cantidades cuantitativas produciéndose Na₂SO₄, que es un compuesto no tóxico. Sin embargo, para la remoción de NO_x se producía H₂S (Mok & Lee, 2006).

En el mismo año en el caso de los adsorbentes líquidos que fueron implementados de manera exitosa para el secuestro de SO₂ y H₂S simultáneamente, los líquidos iónicos (ILs por sus siglas en inglés) demostraron tener una eficiencia prometedora, convirtiéndose en la tecnología más viable para la remediación de este gas (Zhang, y otros, 2018, Li, Kang, Li, Wang, & Li, 2018, Khokarale & Mikkola, 2018). Los ILs están constituidos de cationes orgánicos y aniones orgánicos o inorgánicos por lo que tienen una amplia lista de compuestos y estructuras que pueden ser modificadas para tareas específicas. Para el caso de la captura de SO₂, estos mejoran la reacción de Claus en fase líquida donde el H₂S es oxidado por el SO₂ para dar azufre elemental y agua. Los ILs basados en amonio (Huang, Feng, Zhang, Wu, & Hu, 2016) mostraron una conversión del SO₂ superior al 95% y muy buena ciclabilidad (adsorción y desorción del compuesto) a temperaturas medias debajo de los 40°C. Una captura máxima de 7.7 mmol/g fue lograda al combinarlos con microgeles (Xia, y otros, 2018) a 25°C y 1 bar de presión. Con la retención de 50 ciclos para el SO₂ con condiciones de reactivación de 80°C y presión reducida. Algo importante de mencionar es que la presencia de N-heterociclos mejora la adsorción tanto en ILs como en redes metal-orgánicas (Li, Lu, & Wu, 2018).

Las industrias pueden optar por reducir su materia prima, medidas para utilizar materia con menor contenido de azufre pueden ser tomadas (CEMBUREAU, 1999) pero en productos en los que la reducción de la materia prima sea poco viable como en la industria cementera, se opta por adicionar carbonato de calcio (CaCO₃) lográndose eficiencias de remoción de SO₂ entre 80 y 90% (Berkenpas, Frey, Fry, Kalagnanam, & Rubin, 1999) y cuya reacción está representada en la Ecuación 8.



Estos ejemplos muestran que existe la necesidad de investigar más tipo de materiales capaces de limpiar la mayor cantidad de superficies posible y que incluyan características determinadas como: Un bajo costo de materiales, reúso, bajo costo energético de síntesis y de reutilización, mejor

captura de gas ya que los medios de remediación actuales no son suficientemente eficientes y cuyo costo es elevado y por tanto inviables para su aplicación en países en vías de desarrollo, siendo estos los que más presentan altos niveles de partículas en el aire. Además, que se requieren tecnologías que no usen agua o disolventes orgánicos, aumentando la generación de residuos líquidos y la posibilidad de corrosión.

Otra alternativa a los materiales líquidos que han sido usados para procesos de desulfuración son los sólidos con el uso de óxidos metálicos (Baird, y otros, Cobalt-zinc oxide absorbents for low temperature gas desulfurisation, 1999), por ejemplo Fe-, Zn-, Mo-, Mn-, V-, Ca- (mencionado anteriormente), Sr-, Ba-, Co-, Cu-, y W-, y su remoción de gases a temperaturas de 400-1200°C (Westmoreland & Harrison, 1976). Por desgracia, estas altas temperaturas ocasionan la pérdida de la estabilidad de los óxidos metálicos disminuyendo su capacidad de separación (Wang, y otros, 2017) (Yumura & Furimsky, 1985). Energéticamente hablando, los óxidos mixtos de zinc con otros metales como cobalto, cobre, aluminio, manganeso, molibdeno, hierro, titanio y zirconio son los más viables para su uso a temperatura ambiente (Baird, y otros, Mixed Co-Zn-Al oxides as absorbents for low temperature gas desulfurisation, 1995). Pero es un caso entre todos los tipos de óxidos usados y que energéticamente son altamente costosos de usar para este fin a causa de la quimisorción de gases.

Los sólidos porosos son otro material ampliamente estudiado, que, gracias a su estructura química, su eficiencia es mucho mayor en cuanto a la generación de residuos.

2.6 Materiales porosos

Los sólidos porosos son materiales inorgánicos u orgánicos con un entramado interno de poros o canales con dimensiones bien definidas cuya dimensión los clasifica en:

- Microporosos: diámetros menores a 2 nm.
- Mesoporosos: diámetros entre 2 y 50 nm.
- Macroporosos: diámetros mayores a 50 nm.

La adsorción en materiales mesoporosos se encuentra dominada por condensación capilar, mientras que en sólidos microporosos está controlada por interacciones fuertes entre las moléculas de adsorbato y las paredes del poro.

De tal modo que se logran interacciones específicas entre la superficie de estos sólidos y la molécula a adsorber que se denomina adsorbente y adsorbato respectivamente. Estas interacciones son en su mayoría de tipo Van der Waals. La extensa superficie específica dada por los poros de estos materiales logra un número mayor de interacciones con las moléculas a adsorber y así logran separar compuestos.

También llamados materiales supramoleculares porosos, han atraído una gran atención debido al interés comercial de su aplicación en separaciones químicas y catálisis heterogénea, así como en los retos planteados para su síntesis, procesamiento y caracterización, existiendo la posibilidad de obtener una gran variedad de estructuras para diversas aplicaciones de almacenamiento, separación y catálisis.

Un material adsorbente adecuado debe combinar una elevada capacidad de adsorción, una alta selectividad de la molécula a adsorber, una alta estabilidad y regeneración.

El control de las dimensiones de las cavidades y la química de las interacciones en su superficie deben ser controladas de manera específica dependiendo del propósito para el cual se sintetiza el material, de tal forma que estas interacciones no sean tan débiles porque reducirían la selectividad y su capacidad de adsorción. Paralelamente, el material debe tener una adecuada estabilidad térmica en las condiciones del proceso de adsorción (presión y temperatura) y que las propiedades adsorbentes no sean afectadas.

Existen distintos tipos de materiales porosos adsorbentes que pueden ajustarse a los requerimientos mencionados como las zeolitas, materiales de carbón activado y los polímeros de coordinación porosos (PCPs) también llamados redes metal-orgánicas visualizados en la Figura 2.17.

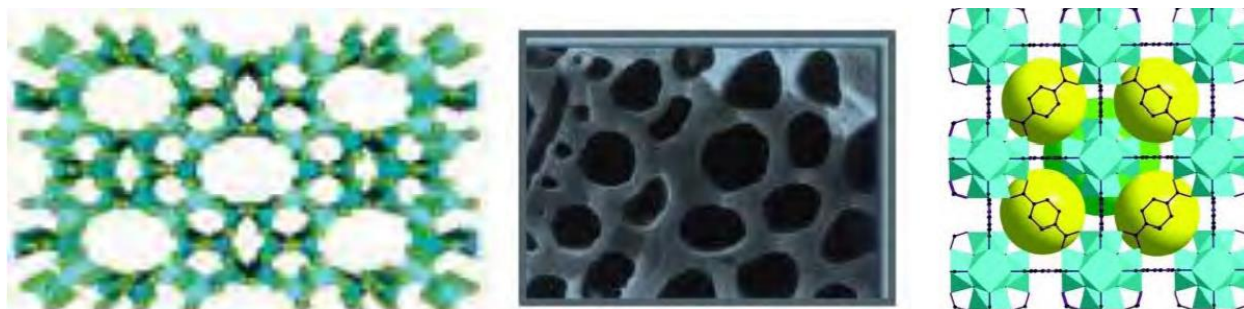


Figura 2.17. Estructura de una zeolita (izquierda) (Phan, y otros, *Synthesis, structure and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks*, 2009), carbón activado (centro) (R.J. Budarin, Luque, Clark, & Macquarrie, 2009) y un PCP (derecha) (Yaghi, y otros, 2003).

2.6.1 Zeolitas

Las zeolitas son silicatos microporosos o redes de aluminosilicatos formados sólo por SiO_4 y AlO_4^- con ordenamiento tetraédrico y que comparten vértices (Zimmermann & Haranczyk, 2016) como en la Figura 2.18, son cristalinos y se caracterizan por su elevada estabilidad química y térmica. Empleados comúnmente en catálisis, separación de gases y aplicaciones de intercambio iónico (Barthomeuuf, 1996).

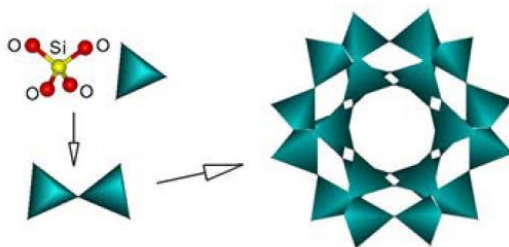


Figura 2.18. Ejemplo de conexión de las unidades tetraédricas TO_2 con $T=\text{Si}$ (Perea-Cachero, 2011).

Se estima que el valor de las zeolitas por su amplio uso en la descalcificación de agua en detergentes y refinamiento de petróleo asciende a los billones de dólares por año (Phan, y otros, Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks, 2010), comenzando a ser utilizadas también en medicina, electrónica, magnetismo y química de sensores (Park, y otros, 2006).

Hay una extensa cantidad de literatura que explora la reacción de Claus entre el H₂S y el SO₂ para producir azufre elemental (Sassi & Gupta, 2008) en intercambio catiónico con las zeolitas (Chen, Shen, Sun, & Zhan, 2018). Sin embargo, es bien sabido que más del 75% de las zeolitas que pueden capturar algunos gases ácidos (como el SO₂, H₂S y CO₂) (Barthomeuuf, 1996) requieren mayor gasto energético para procesos de regeneración, es decir, típicamente unos 450°C bajo un flujo de Helio (Hutson, Reisner, Yang, & Toby, 2000). También es posible reactivar la superficie de estos materiales con un tratamiento químico con peróxido de hidrógeno (H₂O) (Hernández-Maldonado, Yang, & et-al, 2003) con la desventaja de la probable modificación de la estructura y con ello, de la porosidad.

Las zeolitas en general carecen de carga ya que cada átomo de oxígeno está enlazado con dos átomos de silicio, pero los aluminosilicatos si cuentan con cargas negativas debido al Al³⁺. Estas zeolitas requieren de cationes para ser neutralizadas. Estos cationes pueden ser parte de la estructura o bien, esta propiedad puede ser utilizada para aumentar su capacidad de adsorción a gases ionizados. La relación Si/Al llega a ser muy variable, pero la proporción Si/Al ≥ 1 siempre se cumple (Davis & Lobo, 1992). Aunque en su esqueleto estructural sólo puedan tener átomos de oxígeno, silicio y aluminio, estos dos últimos elementos pueden ser sustituidos parcialmente por otros (por ejemplo, fósforo, hierro o galio, etc.) sin modificar su estructura principal. Estos compuestos reciben el nombre de zeotipos (Perea-Cachero, 2011).

Los primeros estudios sobre adsorción de SO₂ en zeolitas fueron realizados en los años 70, centrándose en las medidas de difusión de SO₂ y otros gases que normalmente constituyen una mezcla de gases de combustión utilizando principalmente las zeolitas tipo mordenita debido a su estabilidad en condiciones de acidez. Una década después las zeolitas tipo pentasil[®] se convirtieron en objeto de investigación debido a sus propiedades hidrofóbicas, ya que uno de los principales problemas es que la retención se ve reducida significativamente en presencia de agua. Por este hecho los estudios más recientes de adsorción de SO₂ usando las zeolitas hidrofóbicas tipo mordenita y pentasil[®] demostraron ser prometedores para el tratamiento de gas de combustión. Por otro lado, los trabajos dedicados al estudio de la localización de ciertas moléculas adsorbidas en zeolitas X, Y y ZSM-5, han servido para conocer las preferencias de las especies por los sitios de adsorción de la zeolita, pudiéndose aplicar para el estudio de la adsorción de SO₂ en zeolitas tipo Y. También ha sido importante el estudio de los procesos de catálisis en las zeolitas, debido a la importancia que los cationes juegan en la adsorción de SO₂ en zeolitas tipo Y (Vicente-Ferrer, 2010).

En 2014 se hizo un estudio con la zeolita natural ZT (Al-Harashsheh, R, & M, Sulfur Dioxide Removal using Natural Zeolitic Tuff, 2014), donde la adsorción de SO₂ se vio favorecida con el incremento de la temperatura hasta unos 200°C de 1.5 hasta llegar a 3.5 mmol/g. La enorme desventaja que estos materiales tienen es que, en la mayoría de los casos, el azufre debe ser ionizado para su captura una vez separado del oxígeno en el SO₂ lo cual la coloca en gran desventaja frente a otros materiales que no necesitan de energía o pasos extra para la remediación de este gas.

Además, dado que sigue la contaminación ambiental con otros gases, van de la mano o son proporcionales con el SO₂. Se necesitan explorar distintos materiales.

2.6.2 Carbón activado

Este material cuenta con micro dominios de grafito que están desorganizados formando un entramado de poros con dimensión variable. Se obtienen principalmente por tratamientos de pirólisis de precursores de carbón, seguido de un tratamiento de activación química y física para lograr la porosidad necesaria.

Estos materiales presentan una mayor porosidad que las zeolitas y por tanto una mayor superficie específica y al igual que todo material poroso. A causa de su alta microporosidad, un solo gramo de carbón puede poseer una superficie de 50 m² o más, llegando a 500 m². Permite modificar su superficie para aumentar su afinidad por alguna sustancia en cuestión durante su proceso de síntesis. Son hidrofóbicos, lo cual permite su uso en presencia de humedad sin que haya pérdidas importantes de eficiencia por la presencia de vapor de agua (es decir, en condiciones reales en la industria).

La influencia de los grupos superficiales con oxígeno en la adsorción de moléculas con diferente grado de polaridad como nitrógeno, dióxido de azufre, metanol y agua fue estudiado preparando un material de carbón activado (M0) el cual fue oxidado de forma que sólo se modificó el contenido de oxígeno pero no la porosidad, mostrando que cuando el carbón no está oxidado, la cantidad adsorbida de SO₂ es más baja que cuando está oxidado, lo que indica que en el proceso de adsorción intervienen, además de las interacciones no específicas entre el gas y la superficie del carbón, Por tanto, si se desea adsorber sustancias con cierta polaridad que se encuentren diluidas en aire, la oxidación del carbón supondría una mejora en la eficacia de retención (Rodríguez-Reinoso, Molina.-Sabio, & Muñecas, 1992).

Otros estudios demostraron que las propiedades químicas y de textura del carbón activado, al igual que en las zeolitas, juegan un rol importante en la capacidad de adsorción de su superficie (Karatepe, Orbak, Yavuz, & Özyüğüran, 2008), probando que su capacidad de tener poros es más importante que su área superficial de BET para la adsorción de SO₂ teniendo una relación lineal entre el volumen de poro y su capacidad de adsorción más aparte, la funcionalización de dicha superficie.

Una manera de mejorar la capacidad de captura de gases y reducir su temperatura de funcionamiento entonces, es el poder tenerlas en matrices porosas (Es decir, materiales mesoporosos más estables). Esta estrategia incrementa en la mayoría de los casos el costo de su implementación si lo comparamos con los óxidos metálicos no soportados en redes que tampoco presentaban porosidad en su uso en remediación de SO₂.

2.7 Redes Metal – Orgánicas (MOFs)

Las redes metal-orgánicas son compuestos organometálicos tridimensionales cristalinos y porosos formados por la unión covalente de centros metálicos a través de ligandos orgánicos tal como se muestra en la Figura 2.19. El término MOF apareció por primera vez hace poco más de 25 años (Yaghi, Li, & Li, Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic

framework, 1995). Debido a su increíble capacidad de diseño y mejoramiento dependiendo de los propósitos de estudio, cada año, el número de publicaciones que se dedican a su investigación aumenta significativamente como se puede observar en la Figura 2.20.

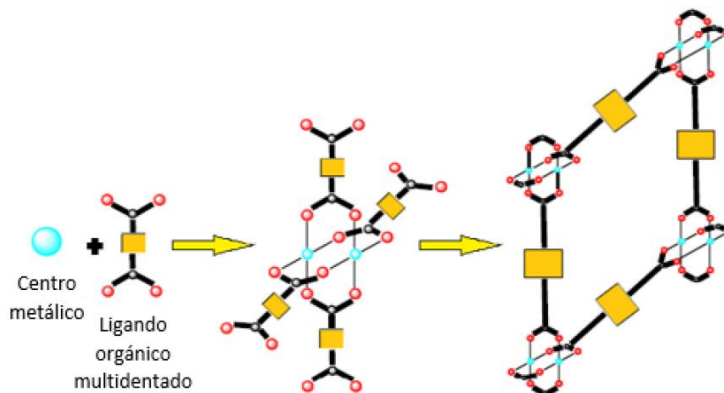


Figura 2.19. Representación de la formación estructural de una MOF (Ruiz-Blázquez, 2018).

Las MOFs se construyen a partir de unidades inorgánicas y orgánicas mediante enlaces fuertes (síntesis reticular), como resultado se obtienen estructuras cristalinas muy abiertas con un sistema de poros ordenado, a diferencia del carbón activado, lo que da lugar a materiales con elevada superficie específica, así como también una elevada porosidad. Se han sintetizado materiales con hasta un 90% de espacio vacío, obteniendo una densidad muy baja y superficie específica elevada que puede variar entre los 1500 y los 4000 m^2g^{-1} aunque hay algunos que pueden llegar a los 7000 m^2g^{-1} .

Estos materiales se pueden funcionalizar mediante un procedimiento post-sintético, resultando en una gran diversidad estructural y funcional. Gracias a estas propiedades, tienen aplicaciones muy versátiles en diversos campos de la ciencia, tales como adsorción de gases, catálisis heterogénea, almacenamiento y liberación de fármacos y más.

Dado que el tamaño y el medio de los poros vacíos están caracterizados por la longitud y funcionalidad de las unidades orgánicas, la funcionalidad y características requeridas, se pueden conseguir desde la elección de los materiales de partida. Así, la unión de los bloques es determinante para las propiedades que tendrá la MOF. Por consiguiente, la síntesis de MOFs no sólo requiere la selección y/o preparación de los bloques deseados, sino que también necesita la previsión de cómo van a estar unidos en el sólido final.

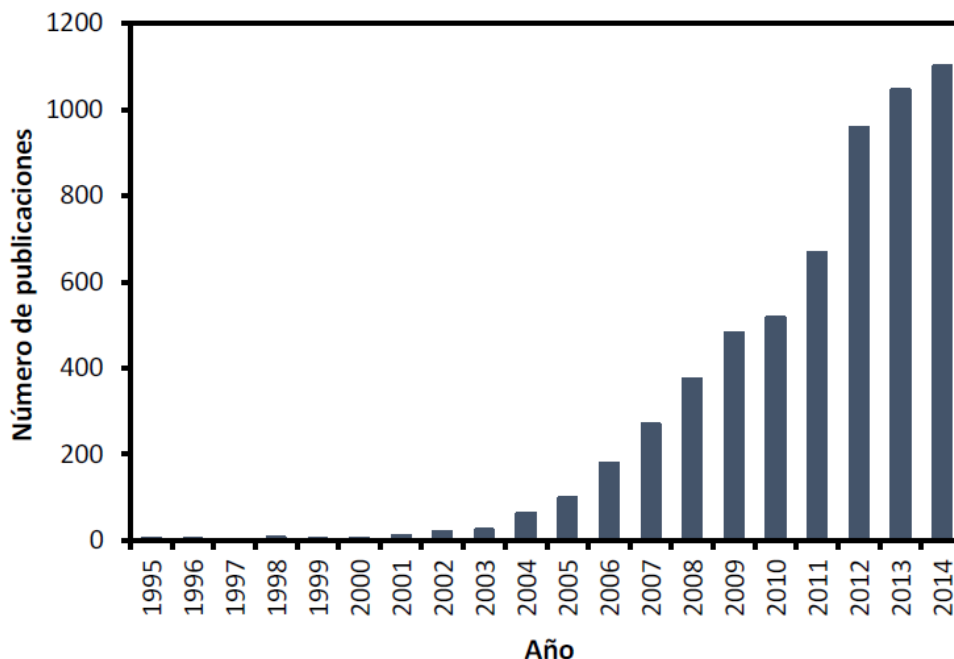


Figura 2.20. Número de publicaciones donde aparece el término “Metal-Organic Frameworks” en la base de datos de la Web of Science (WOS) desde 1994 hasta 2014.

Las MOFs presentan una enorme capacidad de almacenamiento de gases debido a sus superficies extensas y su flexibilidad estructural en respuesta a diversos estímulos externos (Presencia de moléculas huésped en la red, cambios de temperatura y/o presión), modificando así el tamaño de sus poros y las moléculas gaseosas tienen la capacidad de adherirse a los poros internos. De manera general, las moléculas adsorbidas quedan inmovilizadas en el material, ocupando un espacio menor en comparación de cuando se mueven libremente (Figura 2.21) (Bolufer, 2014) . A nivel industrial, las MOFs se han utilizado para la captura de sustancias químicas tóxicas (TICs), como NH_3 , H_2S , compuestos orgánicos volátiles aromáticos (VOCs) como benceno y xilenos (Islamoglu, y otros, 2020).



Figura 2.21. MOFs cristalizados de diferentes tamaños para almacenar gas natural (Bolufer, 2014).

La naturaleza altamente cristalina y funcionalidad química de las MOFs han permitido el diseño de nuevas generaciones de adsorbentes. Aunque las MOFs previamente se han utilizado para estudiar la captura de hidrógeno, metano, sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono, su aplicabilidad a la captura de SO₂ está menos explorada.

2.7.1 Síntesis de MOFs

Puede llevarse por medio de la unión de bloques de construcción moleculares bien definidos para mantener la integridad estructural del material a lo largo del proceso de síntesis y caracterización. La síntesis por la cual se lleva a cabo este tipo de ensamblaje de bloques lleva el nombre de “síntesis reticular” (Yaghi, y otros, 2003) donde estos bloques estructurales han sido previamente diseñados para la estructura en particular a sintetizar. Las moléculas reciben el nombre de unidades de construcción secundarias (SBU), nombre adoptado de las estructuras zeolíticas (Baerlocher, Meier, & Olson, 2001). Las SBUs están representadas por figuras geométricas dando los clústeres inorgánicos o esferas de coordinación enlazadas por los ligandos orgánicos. Algunos ejemplos se muestran en la Figura 2.22.

La síntesis de MOFs también involucra las condiciones necesarias para que los ligandos orgánicos no se descompongan. Por ello existen un par de factores del proceso de síntesis que son cruciales para la correcta producción:

- i. Características físicas y químicas de la parte orgánica.
- ii. Disponibilidad de enlaces del ion metálico para adoptar una estructura dada.
- iii. Condiciones de reacción

En otras palabras, las concentraciones de los reactivos, la elección del disolvente, cinéticas de cristalización y el método de síntesis para la nucleación.

Una división de la síntesis reticular es la llamada síntesis por expansión isoreticular (Eddaoudi, y otros, 2002) que consiste en la formación de redes que comparten el mismo clúster metálico y lo único que varía es el ligando orgánico, manteniendo la estructura, pero obteniendo un distinto tamaño de poro.

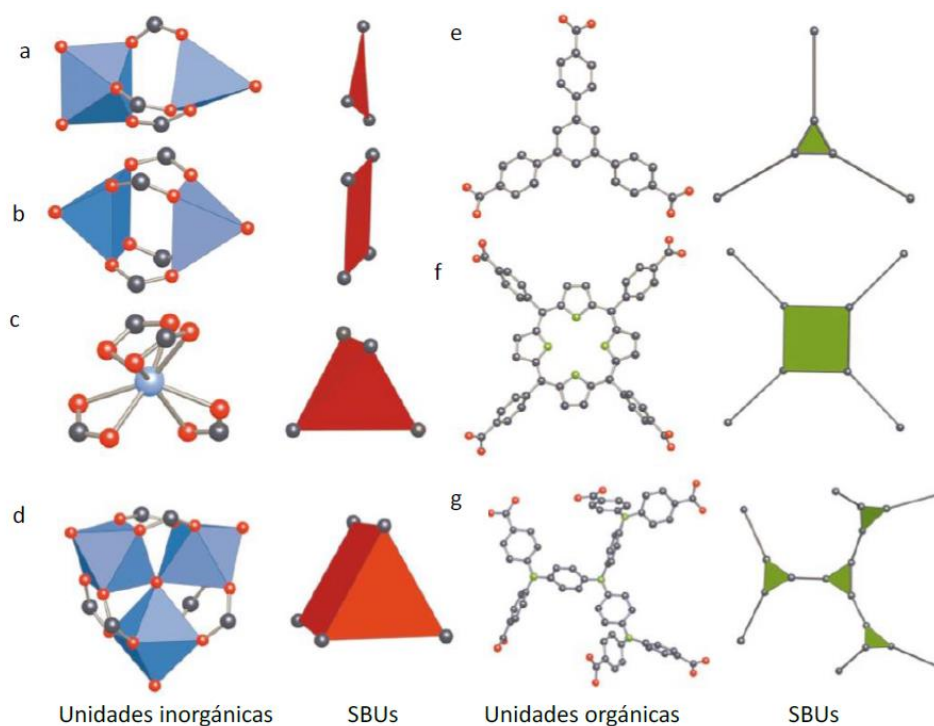


Figura 2.22. Algunas unidades orgánicas e inorgánicas junto con sus respectivos SBUs empleadas para formar MOFs con ligandos carboxílicos. Las bolas rojas corresponden a átomos de oxígeno, las negras a átomos de carbono y las verdes a átomos de nitrógeno (Yaghi, y otros, 2003).

A continuación, se comentan brevemente otros métodos de síntesis de MOFs que son más empleados.

2.7.1.1 Métodos termales

Son los más comunes y se dividen en hidrotermales o solvotermales, donde los primeros usan agua como solvente y los segundos pueden usar otro tipo de solvente para su síntesis (Jiang & Xu, 2013).

Consiste en la disolución del ligando orgánico con la sal metálica en agua o en otro disolvente orgánico como el metanol o la mezcla de estos, sometiéndolos a un tratamiento térmico de una temperatura que puede variar entre los 353K y 553K en un recipiente cerrado donde se generará cierta presión. Este proceso elimina las restricciones de solubilidad de los reactivos.

Una desventaja es el tiempo de reacción, ya que va desde las horas hasta las semanas.

2.7.1.2 Reacción por microondas

Con este método se pueden alcanzar altas temperaturas en un amplio intervalo (Jiang & Xu, 2013) comparado con el solvotermal, aumentando la rapidez de la síntesis, además, es posible tener control del tamaño y la estructura de las MOFs.

2.7.1.3 Método de sonicación

Con una década de antigüedad, este método también es más rápido que el solvotermal. Debido a la formación y colapso de burbujas en la disolución, se incrementa la temperatura de manera local, lo que deriva en la formación de pequeños cristales. Las altas temperaturas locales pueden llegar a ser superiores a los 5000K, además la velocidad de refrigeración al ser también local incrementa su velocidad (Meek, Greathouse, & Allendorf, 2011).

2.7.1.4 Condiciones mecánico-químicas libres de disolvente

La desventaja que tienen los métodos anteriores es el tener que usar un solvente para lograr la síntesis del material. El método de síntesis libre de disolvente es hasta ahora el más novedoso (Jiang & Xu, 2013) y consiste en moler los reactivos sólidos con un molino de bolas mecánico.

La captura de SO₂ en MOFs es complicada mayormente porque se ha demostrado la formación de enlaces irreversibles (Yu, Kiesling, & Schmidt, 2012). Estos enlaces pueden romper enlaces de coordinación dentro de las redes, degradando así las estructuras que los caracterizan. Es por ello por lo que las interacciones MOF-huésped deben ser no covalentes entre los ligandos y no con los metales, para así hacer de la adsorción un proceso reversible.

Cierto tipo de MOFs funcionan como adsorbentes para la eliminación de SO₂, NO_x, CO y CO₂ de los gases de combustión; ejemplo de lo anterior es el M-MOF-74, sintetizado en 2008 y especializado en adsorción de gas amoníaco, cloruro de cianógeno y dióxido de azufre (Caskey & Matzger, 2009). Con un área superficial que varía entre 1360 y 1525 m²g⁻¹ y una capacidad de adsorción de SO₂ de 25.7 mmol/g a 298K y 1 bar de presión.

Una tabla con un resumen de las MOFs reportados en la literatura para la captura de SO₂ se muestra en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Resumen de las MOFs reportadas en la literatura para la captura de SO₂ (Martínez-Ahumada, y otros, 2020).

Material	Interacción adsorbato - adsorbente	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Adsorción (mmolg ⁻¹)	Ventajas	Desventajas
MOF-177	Electrostática M...O(SO ₂)	4100	25.7 a 298K y 1 bar	ENORME área superficial, tiene el récord en captura de SO ₂	Sorción irreversible, degradación estructural, baja captura a baja presión parcial y decremento de área superficial luego de adsorción de SO ₂
M-MOF-74	Electrostática M...O(SO ₂) O(ligante)...S(SO ₂)	M=Mg 1525	M=Mg 8 M=Zn 3.03	Sitios metálicos abiertos y	Fuerte interacción de M-SO ₂

	CH(ligante)...O(SO ₂)	M=Zn 1360	A 298K y 1 bar	estabilidad de SO ₂	Baja estabilidad en humedad Alta energía de regeneración
M(bdc)(ted) _{0.5}	Electrostática SO ₂ ...O(bdc) SO ₂ ...CH ₂ (ted) SO ₂ ...N(ted)	M=Zn 1592 M=Ni 1763	Zn(bdc)(ted) _{0.5} 4.41 Ni(bdc)(ted) _{0.5} 9.97 A 298 y 1 bar	Saturación coordinada Baja energía de adsorción	Baja estabilidad en humedad
M-MFM-300	Puentes de hidrógeno SO ₂ ...μ-OH SO ₂ ...CH(ligante) Electrostática SO ₂ ...SO ₂	M=Al 1370 M=In 1050 M=Sc 1350	M=Al 8.1 M=In 8.28 M=Sc 9.4 EtOH@MFM-300(Sc) 13.2 A 298K y 1 bar	Buena estabilidad en humedad Alta captura a presión baja (50 mbar) (Al, In) Desorción reversible Desorción bajo condiciones normales (Sc)	Alta energía de solvatación (Al, In) Se libera EtOH después de la desorción (Sc, Al)
MFM-202a	No especificada	2220	10.2 a 298K y 1 bar	Desorción reversible Incremento en porosidad después de la desorción Alta selectividad (3535) de SO ₂ /CO ₂	Transición de fase irreversible
MFM-305	Puentes de hidrógeno OSO...H-O(μ-OH) OSO...H-C(pyr) Electrostática OSO...N(pyr)	779	6.99 a 298K y 1 bar 9.05 a 273K y 1 bar	Buena estabilidad en humedad	Alta energía de solvatación
MFM-601	Puentes de hidrógeno SO ₂ ...μ ₃ -OH (débil) SO ₂ ...CH(ligante) O ₂ S...π(ligante)	3644	12.3 a 298K y 1 bar	Gran área superficial Gran captura de SO ₂ Buena ciclabilidad	Baja selectividad al SO ₂ /CO ₂ Baja selectividad al SO ₂ /N ₂
MOF-160	Puentes de hidrógeno SO ₂ ...μ-OH Electrostática SO ₂ ...O(furano) SO ₂ ...O(carboxilato)	1170	4.2 a 293K y 0.01 bar	Gran captura a bajas presiones Buena estabilidad en humedad Alta selectividad de SO ₂ sobre CO ₂	Presenta histéresis
MIL-125(Ti)-NH ₂	No especificado	1560	7.9 a 293K y 0.1 bar	Gran captura a presiones bajas Estable al agua Gran selectividad al SO ₂ /CO ₂	Degradación de superficie después de secar la humedad y de la captura de SO ₂ Adsorción parcial irreversible

$Ba_{0.5}[Ni_8(OH)_3(EtO)_3(BDP_NH_2)_{5.5}]$	Electrostática Ba...O(SO ₂)	1190	5.6 a 303K y 0.025 bar	Gran captura a bajas presiones Hay fisisorción después del 2do ciclo	Perdida de sitios activos después de la captura (quimisorción)
$Ni_2\{Ni_4[Cu_2-(Me_3mpba)_2]_3\cdot 54H_2O$	Electrostática Cu...O(SO ₂) SO ₂ ...O(SO ₂)	1430	2.5 a 303K y 0.025 bar	Proceso de adsorción reversible No hay quimisorción Mejora después de incorporar bario Buena ciclabilidad	Alta temperatura de solvatación (353K)
SIFSIX-1-Cu	Electrostática S ^{δ+} ...F ^{δ-} Puentes de hidrógeno (débiles) SO ₂ ...CH(ligante)	1337	11.01 a 298K y 1 bar	Gran captura de SO ₂ a bajas presiones Alta selectividad de SO ₂ /H ₄	Gran energía de solvatación
KAUST-8	Electrostática S ^{δ+} ...F ^{δ-}	324	1.6 a 298K y 500 ppm de SO ₂	Gran selectividad de SO ₂ /CO ₂	El SO ₂ y el H ₂ S compiten a bajas RH
ELM-12	Electrostática SO ₂ ...O(CF ₃ SO ₃) Puentes de hidrógeno (débil) SO ₂ ...CH(bpy)	706	2.5 a 298K y 1 bar	Gran selectividad de SO ₂ /N ₂ No hay quimisorción	Poca captura de SO ₂
[Zn ₂ (LI) ₂ (bipy)]	Puentes de hidrógeno NH...OSO...HN	47	10.9 a 293K y 1 bar	Flexible	histéresis
MFM-170	Electrostática Cu...O(SO ₂) SO ₂ ...O(SO ₂) SO ₂ ...N(piridina) SO ₂ ...O(carboxilato)	2408	17.5 a 298K y 1 bar	Estabilidad en presencia de agua, ácidos y bases Buena ciclabilidad Selectividad moderada de SO ₂ /CO ₂	Alta temperatura de solvatación (400K)

De la Tabla 2.1 se puede concluir que:

- El área superficial tiene un papel irrelevante en la captura de SO₂ (Martínez-Ahumada, y otros, 2020).
- El SO₂ es fisisorbido y no quimisorbido por las superficies de las MOFs que han sido utilizados para la captura de este gas, prefiriendo los sitios de coordinación insaturados en lugar de los grupos funcionales de los bloques orgánicos.
- Las interacciones superficiales requieren mayor energía para su desorción.
- La presencia de agua en MOFs con sitios metálicos abiertos juega un rol importante debido a la competencia por estos sitios, con el gas (Mg-MOF-74).
- Se puede optar por MOFs funcionalizadas con grupos OH que también han demostrado buena interacción sólido-gas (MFM-300).

- A diferencia de las MOFs con gran cantidad de sitios metálicos abiertos, las MOFs funcionalizados con grupos funcionales en presencia de agua, muestran una mejora en el secuestro de SO₂.
- Hay mucho campo a explorar si se consideran variaciones en la incorporación de nuevos grupos funcionales a los bloques orgánicos de las estructuras de los PCPs.

Una MOF recientemente sintetizado y que cumple con ciertas propiedades que podrían ser aprovechadas como las ya mencionadas anteriormente por su fácil síntesis, bajo costo, alta estabilidad, un N-ciclohexano en su ligando orgánico, sitios interesantes de posible interacción intermolecular y que aún no ha sido estudiada su captura de SO₂, es el MUF-17, resultando interesante para su evaluación en el presente trabajo. Algunas otras de sus propiedades y caracterización se mencionan a continuación.

2.8 Massey University Framework (MUF-17)

Las tecnologías de absorción de disolventes en la industria petroquímica suelen mostrar bajas selectividades y un alto consumo de energía durante su regeneración. También sufren una rápida degradación y contaminación ambiental debido a los disolventes orgánicos volátiles. La destilación criogénica es cara e incurre en una penalización de alta energía debido a la similitud de los puntos de ebullición del acetileno y el etileno.

En 2019 fue reportada una nueva MOF sintetizada en la Universidad de Massey, en Nueva Zelanda y denominado MUF-17 por las siglas de la universidad donde fue creado. Fue evaluada su capacidad de separar el acetileno (C₂H₂) del etileno y dióxido de carbono ya que son dos importantes productos en la industria petroquímica usados ampliamente como combustibles y materia prima para la producción de polietileno y 1,4-butaneidol. Tienen tamaños, componentes y pesos moleculares muy similares. El MUF-17 demostró adsorber 112 cm³(STP) cm⁻³, de acetileno a 293K y 1 bar (3.01 mmol/g, 0.68 C₂H₂ por cobalto) y 51.5 cm³(STP) cm⁻³ a bajas presiones (0.01 bar). Más del doble que de C₂H₄ y CO₂, 79.70 cm³/cm³ (2.15 mmol/g) y 93.05 cm³/cm³ (2.51 mmol/g) respectivamente, observados en la Figura 2.23.

Las características importantes de este material que se tomarán en cuenta en este trabajo son sus precursores de bajo costo, su robustez (Ya que puede ser reusado para captura de gases y es altamente estable) al no perder su estructura ni sus propiedades de captura (Qazvini, Babarao, & Telfer, Multipurpose Metal–Organic Framework for the Adsorption of Acetylene: Ethylene Purification and Carbon Dioxide Removal, 2019). A parte, sus canales en zig-zag unidimensionales tienen grandes cavidades conectadas por aberturas estrechas. Debido a su tamaño y características electrostáticas (su cuello de canal estrecho es rico en residuos polares que son complementarios al acetileno en términos de geometría y electrostática).

La obtención del MUF-17 es mediante la reacción solvotermal del acetato de cobalto (Co(OAc)₂·4H₂O) y el ácido 5-amino isoftálico (H₂aip) en una mezcla de agua-metanol que produce [Co₅(μ₃-OH)₂(aip)₄(H₂O)₂] o MUF-17. Esta reacción se aprecia en la Figura 2.24.

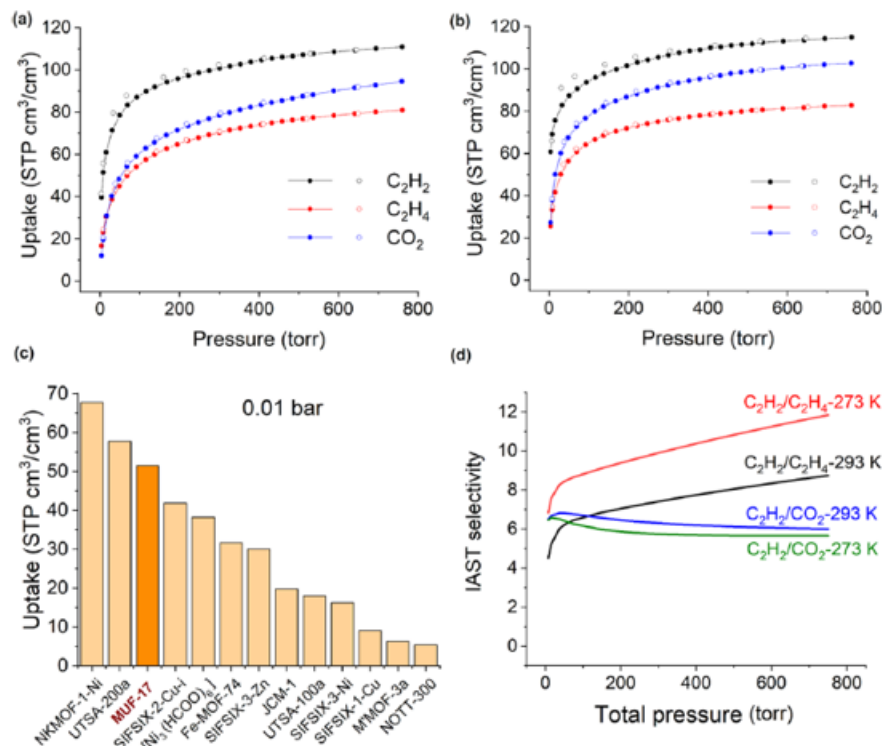


Figura 2.23. Adsorción y desorción experimental de C₂H₂, C₂H₄, y CO₂, isothermas del MUF-17 a (a) 293 K y (b) 273 K. (c) Captura de acetileno del MUF-17 en comparación con los materiales ya reportados para este compuesto a 0.01 bar y temperatura ambiente. (d) Teoría de la solución adsorbida ideal (IAST) del MUF-17 con distintas mezclas de compuestos y a distintas temperaturas.

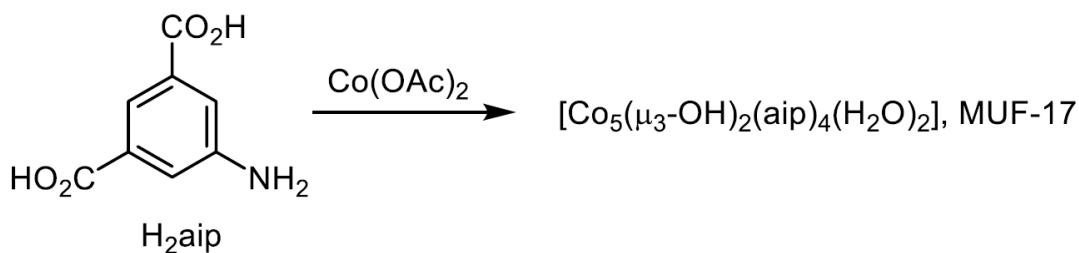


Figura 2.24. Reacción de síntesis de MUF-17 (Qazvini, Babarao, & Telfer, *Multipurpose Metal–Organic Framework for the Adsorption of Acetylene: Ethylene Purification and Carbon Dioxide Removal*, 2019).

El material MUF-17 comprende un grupo Co (II) pentanuclear unido por 12 ligandos dianiónicos. Los 5 cobaltos presentan coordinación tetraédrica (Co4), piramidal cuadrada (Co2) y octaédrica (Co1, Co3 y Co5). Tiene poros en forma de zigzag que son relativamente grandes con un tamaño de poro de 4.7 Å x 4.8 Å conectados por canales estrechos de aproximadamente 3.1 Å x 3.5 Å y se pueden ver en la Figura 2.25. Presenta un área superficial de BET (de la isoterma experimental de N₂ a 77K) de 211 m²/g y un volumen de poro (de la adsorción de CO₂) de 0.14 cm³/g.

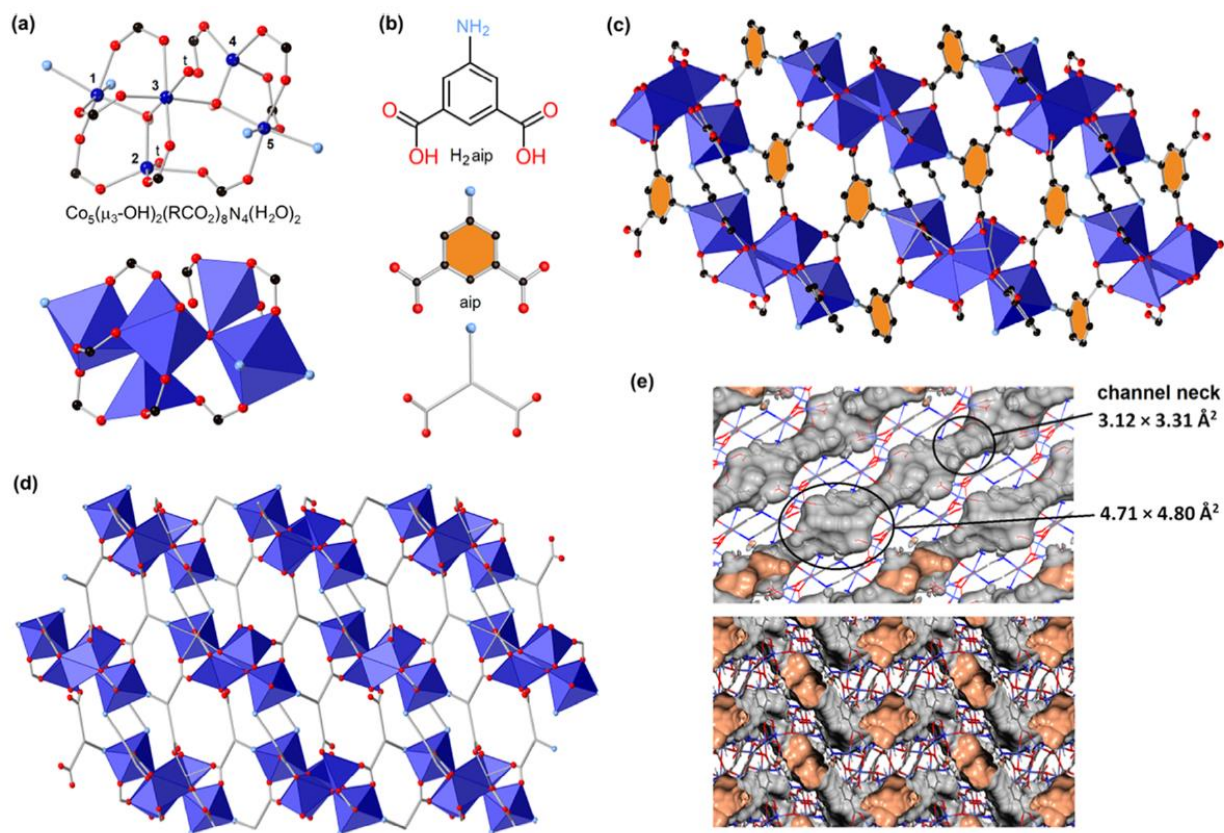


Figura 2.25. (a) Estructura del MUF-17. (b) Estructura del ligando y su representación simplificada. (c, d) Clústeres de Co (II) y H_2aip ensamblados en una red tridimensional donde pueden observarse los canales. (e) Estructura de la red de poros donde el área de superficie accesible se representa en color naranja y gris.

Es estable al ser expuesto a la atmósfera de laboratorio ($\sim 80\%$ de humedad) y a temperatura ambiente por al menos 1 año de acuerdo con la Figura 2.26 del difractograma de rayos-X que midió Qazvini (Qazvini, Babarao, & Telfer, Multipurpose Metal–Organic Framework for the Adsorption of Acetylene: Ethylene Purification and Carbon Dioxide Removal, 2019). En este difractograma se muestra el patrón de DRX del MUF-17 teórico, sintetizado, activado, después de medir su isoterma de BET, después de la adsorción de gases y después de ser expuesto al aire durante 12 meses continuos. No se logran ver cambios significativos, en ninguno de los bloques tanto orgánicos como inorgánicos, lo que nos dice que el material tiene una robustez excelente.

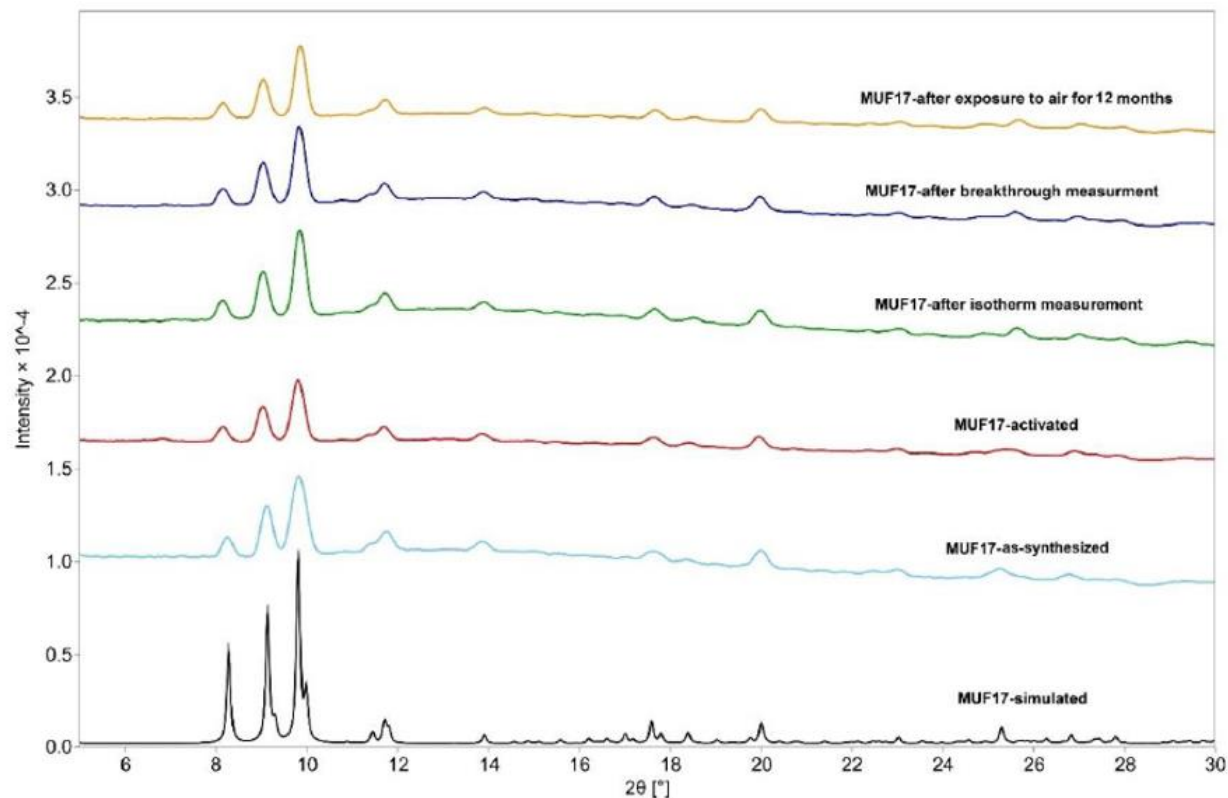


Figura 2.26. Patrón de Difracción de rayos X del MUF-17 bajo distintas condiciones.

Por su fácil síntesis, su bajo costo de recuperación, estabilidad, tamaño de poro, esta MOF es de nuestro interés para la captura de SO_2 principalmente por su bajo costo económico (menos de 30 dólares americanos la síntesis de 1Kg) se cree que puede ser utilizado a escala masiva para aplicarse a la industria en países en vías de desarrollo como México, que urge de medidas de bajo costo para la remediación del aire de este contaminante.

Otra MOF de esta familia que fue creado en la misma universidad y por los mismos autores es el MUF-16 que presenta características similares, usa los mismos reactivos, pero el costo es distinto y la estructura es diferente debido al proceso de síntesis.

2.9 MUF-16

Más recientemente, en 2021 fue sintetizado este material para reportar la medición de adsorción de CO_2 (Qazvini & Telfer, MUF-16: A Robust Metal–Organic Framework for Pre- and Post-Combustion Carbon Dioxide Capture, 2021). Usando exactamente los mismos precursores del MUF-17 las características de este material varían por su método de síntesis. Descrita por sus autores como una estructura metal-orgánica robusta con enlaces de hidrógeno, el MUF-16 es resistente al agua y tiene una alta resistencia a altas temperaturas.

Surge de la combinación de los componentes del MUF-17 con metanol que deriva el compuesto $[\text{Co}(\text{Haip})_2]$ que puede ser preparado en tan sólo 2 horas y obteniendo una eficiencia de 92%.

Según la Figura 2.27. El MUF-16 adsorbe CO_2 bajo condiciones estándar de temperatura 47.8 y $61.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ a 1 y 20 bar, respectivamente, mientras que adsorbe cantidades sumamente pequeñas de N_2 ($1.32 \text{ cm}^3/\text{g}$ a 1 bar) y H_2 (0.27 y $5.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ a 1 y 20 bar, respectivamente) a 293 K.

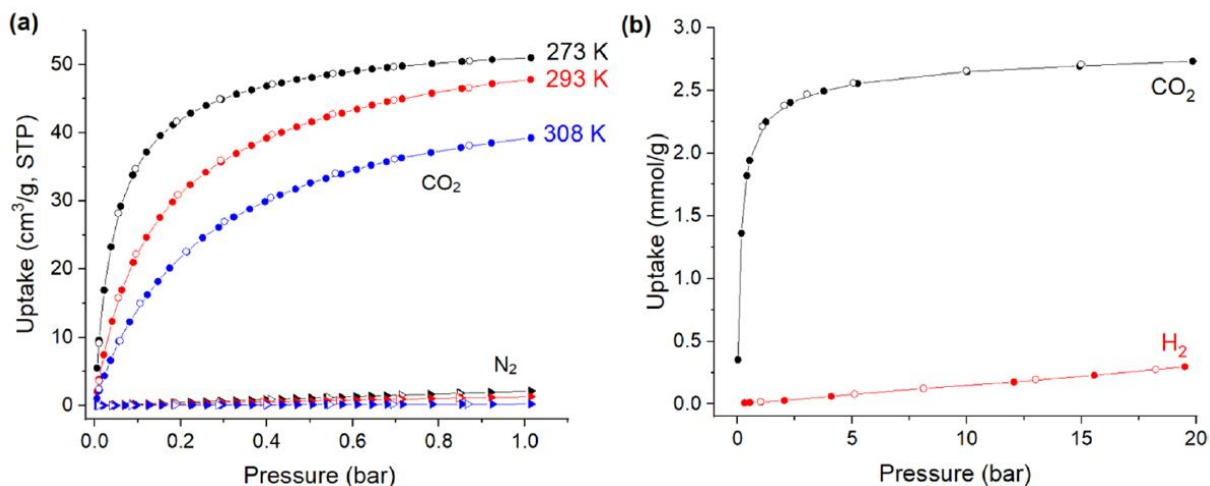


Figura 2.27. Adsorción y desorción experimental de CO_2 en el MUF-16 a distintas temperaturas comparadas con la adsorción de N_2 . (b) Adsorción a altas presiones a 293K comparada con H_2 (Qazvini & Telfer, MUF-16: A Robust Metal–Organic Framework for Pre- and Post-Combustion Carbon Dioxide Capture, 2021).

La estructura que se observa en la Figura 2.28 es del MUF-16, que está formado de infinitos bloques secundarios que comprenden de cadenas de Co(II) unidimensionales conectadas por puentes μ_2 de grupos carboxilato del bloque orgánico. Tiene canales unidimensionales que tienen dimensiones aproximadas de $3.6 \times 7.6 \text{ \AA}^2$ en toda la red. Su área superficial de BET es de $214 \text{ m}^2/\text{g}$ (de la isoterma experimental a 77K de la molécula de Nitrógeno) y tiene un volumen de poro de $0.11 \text{ cm}^3/\text{g}$ (de la isoterma experimental de N_2 a 77K).

Su estabilidad puede verse en la Figura 2.29. Donde se muestra su patrón de DRX teórico, sintetizado, activado, después de medir su isoterma de BET, después de la adsorción de gases y después de ser expuesto al aire durante 20 meses continuos y sumergido en agua durante 2 semanas. No se logran ver cambios significativos, en ninguno de los bloques tanto orgánicos como inorgánicos, lo que nos dice que el material tiene una robustez excelente.

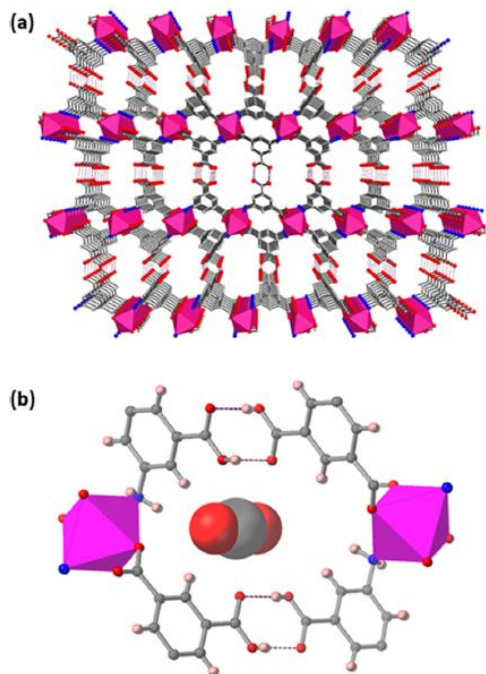


Figura 2.28. (a) Estructura del MUF-16. (b) Sitios de adsorción, en este ejemplo está la molécula de CO₂.

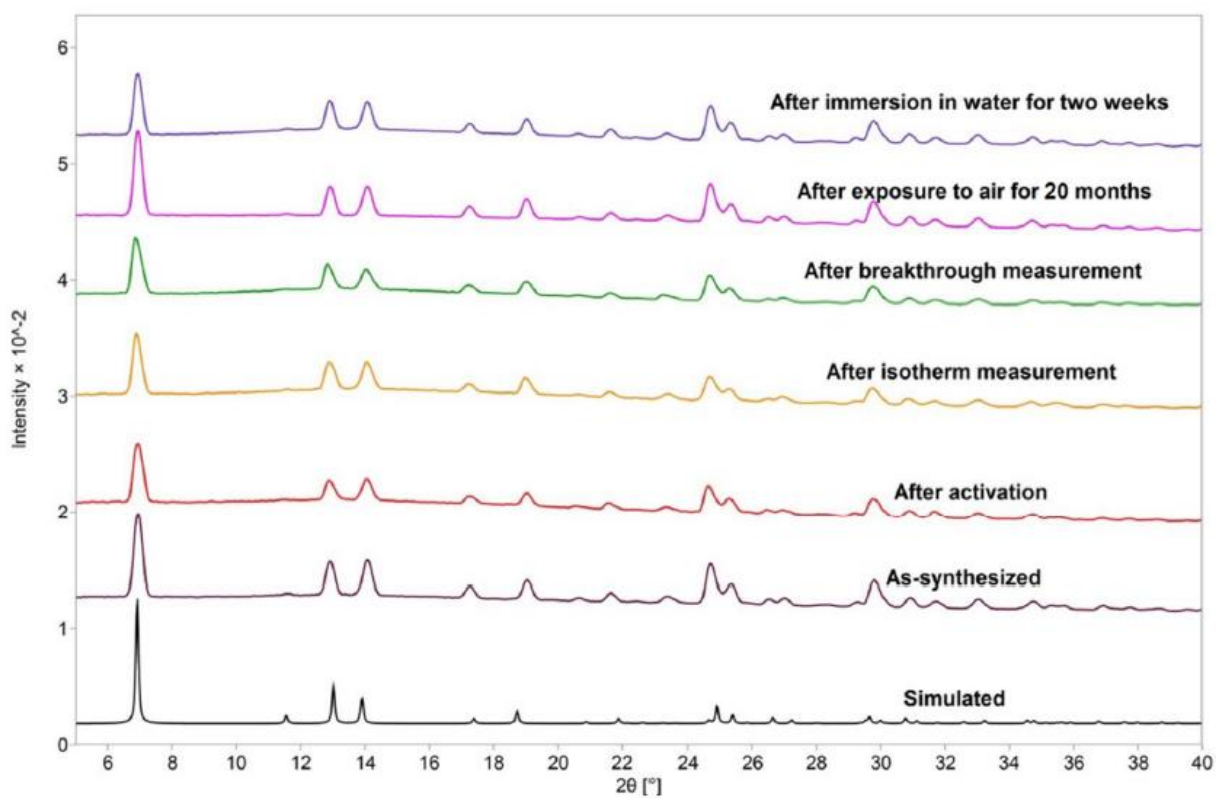


Figura 2.29. Patrones de DRX del MUF-16 bajo distintas condiciones.

El propósito de la creación de la familia de MOFs MUF-X es para su uso en la remediación de gases contaminantes como el CO₂ o bien, el abaratamiento de costos en la separación de moléculas de interés para la industria. Sin embargo, en este trabajo se evaluará su capacidad de adsorción de otro gas contaminante con el fin de encontrar una solución económica para países como México ante la inminente crisis medioambiental que ya se vive hoy en día.

Capítulo 3.

Materiales y métodos

A continuación, se describen los métodos, materiales y equipos utilizados durante la parte experimental de este trabajo, así como los proveedores de los reactivos utilizados.

Esta etapa se compone de tres partes: La síntesis de MOFs, la caracterización estructural de los materiales y su caracterización fisicoquímica.

3.1 Síntesis

Los compuestos Acetato de Cobalto ($\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y el 5-ácido amino isoftálico (H_2aip) se adquirieron de Sigma-Aldrich en su presentación en polvo y se usaron como fueron recibidos. Se utilizó agua desionizada y metanol (CH_3OH) grado analítico también de Sigma-Aldrich.

3.1.1 Síntesis de MUF-17

Se sintetizó la red metal-orgánica [$\text{Co}_5(\mu_3\text{-OH})_2(\text{aip})_4(\text{H}_2\text{O})_2$] (MUF-17) por el método de reacción solvotermal de la sal metálica $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y el ligante orgánico H_2aip en una mezcla de agua/metanol de acuerdo con el método de Qazvini (Qazvini, Babarao, & Telfer, Multipurpose Metal–Organic Framework for the Adsorption of Acetylene: Ethylene Purification and Carbon Dioxide Removal, 2019), el cual consiste en mezclar 0.125 g de acetato de cobalto (0.5 mmol) con 0.046 g de ácido isoftálico (0.25 mmol), 7 mL de metanol (MetOH) (173 mmol) y 0.5 mL de agua (30 mmol) o bien con una relación molar 0.24:0.12:84.9:14.7, respectivamente. El acetato de cobalto es una sal rojiza y el ligante es de color blanco. Su mezcla dió una solución de color rojizo. La suspensión resultante se selló en 4 tubos de vidrio tipo A marca Pyrex y se sonicaron en un sonicador ultrasónico de Cole-Parmer® a 42 kHz durante media hora a temperatura ambiente. Posteriormente se calentó en baño maría de aceite a 85 °C durante 24 hrs. y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El resultado fue un precipitado color púrpura que se puede ver en las fotos de la Figura 3.1. Este cambio de color puede ser el primer indicador de la exitosa formación de cristales del material. Las medidas se variaron al protocolo original en dos de los tubos (3 y 4) tratando de conservar la proporción molar, reduciendo todos los reactivos a la mitad y se pueden ver en la Tabla 3.1. La reacción de esta síntesis aparece en la Figura 2.24 del capítulo anterior. Una vez que los cristales resultantes alcanzaron la temperatura ambiente se decantaron de la solución madre, se filtraron con un embudo sinterizado y fueron lavados con metanol varias veces bajo una corriente de vacío. De acuerdo con Qazvini, el rendimiento de la síntesis es del 92% basado en la cantidad de ligante.

Tabla 3.1. Medidas de reactivos para la síntesis del material.

# Tubo	H ₂ aip (mg)	Co(OAc) ₂ · 4H ₂ O (mg)	MetOH (mL)	H ₂ O (mL)
1	45.4	125.8	7	0.5
2	47.6	128.6	7	0.5
3	22.9	63.5	3.5	0.25
4	23.6	63.9	3.5	0.25

Nota: Tubos 1 y 2 se siguieron las medidas de la referencia. Tubos 3 y 4 se redujeron a la mitad las medidas de referencia.



Figura 3.1. Resultado de la reacción solvotermal de la sal metálica y el ligante orgánico.

El costo estimado de este material se calcula de la siguiente manera: 1 kg de H₂aip tiene un valor aproximado de 15 dólares americanos (Con los proveedores ya mencionados); 1 kg de Co(OAc)₂·4H₂O tiene otro costo estimado de 10 dólares. Se necesitan 2 kilogramos de la sal metálica que requieren 736 gramos del ligante orgánico para producir 1 kg de MUF-17 lo que da un costo aproximado de 30 dólares americanos o bien, aproximadamente 600 pesos mexicanos.

3.1.2 Síntesis de MUF-16

Para la síntesis del MUF-16 se utilizó otro método de Qazvini y Telfer (Qazvini & Telfer, MUF-16: A Robust Metal–Organic Framework for Pre- and Post-Combustion Carbon Dioxide Capture, 2021) donde al igual que con el MUF-17, se usaron los mismos materiales, pero esta vez se variaron las cantidades originales. Esta variación se hizo utilizando sólo el 10% de las cantidades reportadas conservando la proporción molar. En 4 tubos de vidrio tipo A marca Pyrex se mezclaron

62 mg de $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.25 mmol), 180 mg de H_2aip (1 mmol), 8 mL de MetOH (990 mmol) y 0.5 mL de H_2O (140 mmol) en cada uno y posteriormente se sellaron. Se sonicaron durante 30 minutos a temperatura ambiente y se calentaron en baño maría de aceite a 70°C durante 5 horas dejándose enfriar a temperatura ambiente hasta el día siguiente. Esta suspensión, al igual que la del MUF-17 tiene un color rojizo debido a la sal de cobalto, pero una vez formados los cristales, debe tener un color rosa. Sin embargo, el color logrado después de la reacción solvotermal era un poco rojizo a comparación del reportado. El polvo sobrenadante se filtró y se enjuago varias veces con MetOH bajo una corriente de vacío por 24 hrs. De acuerdo con el autor, esta síntesis nos da un rendimiento del 92% basada en el cobalto.

Un esquema de la reacción de síntesis de ambos MUFs está representado en la Figura 3.2

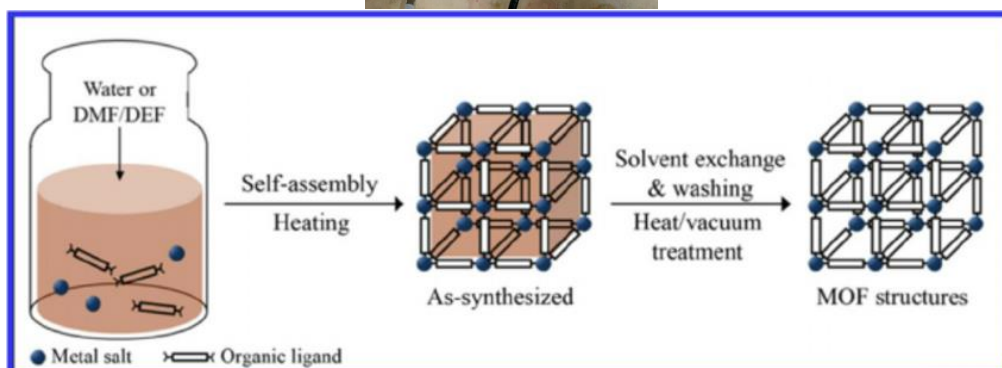


Figura 3.2. (Arriba) Parrilla y aceite utilizados en la reacción solvotermal. (Abajo) Esquema general de la reacción de síntesis solvotermal de MOFs (Zhao, y otros, 2015).

3.1.3 Síntesis alternativa de MUF-16

Debido a los resultados de caracterización del polvo obtenido por la primera síntesis, se decidió desarrollar un nuevo método de síntesis donde se asegurara el autoensamblaje de los componentes desde la apariencia del polvo obtenido.

Se depositaron en un matraz de Erlenmeyer de 125 mL, 0.18g de H_2aip (1 mmol) con 4.5 mL de MetOH (111 mmol) y fue calentado con agitación constante, añadiéndole poco a poco acetonitrilo (CH_3CN) a cuentagotas hasta que la mezcla hirviera punto en el que se disolvió completamente el polvo. Aparte, 0.125 g de $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.5 mmol) con 2 mL de agua y 2 mL de MetOH (111 y 50 mmol respectivamente) fueron calentados poco a poco en otro matraz de la misma capacidad con agitación constante. Una vez que comenzó a hervir el primer matraz, la solución con la sal metálica se añadió a cuentagotas. Se formó un precipitado rosa como el ya reportado. La suspensión final se dejó enfriar a temperatura ambiente y luego los cristales fueron filtrados y enjuagados con MetOH bajo un flujo de vacío. Este proceso se ilustra en la Figura 3.3, donde se observa el color rosado del material durante su proceso de filtración.



Figura 3.3. Resultado del nuevo método de síntesis. Se observa el color rosado que indica la cristalización de los productos. Este es el proceso de filtrado.

3.2 Caracterización estructural

Para la caracterización estructural se utilizaron técnicas de difracción de rayos X y espectroscopía en infrarrojo.

3.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas del MUF-16 y MUF-17 se obtuvieron con un difractómetro Rigaku modelo Ultima IV equipado con un módulo de polvos para geometría Bragg-Brentano y lámpara de cobre con radiación $K\alpha_1$ de longitud de onda, $\lambda_{K\alpha}$, de 1.5405 Å usando un filtro de níquel para eliminar la radiación $\lambda_{K\beta}$. Los patrones fueron obtenidos en un intervalo de 2-50° 2 θ con un paso angular de 0.02° y 2 segundos entre pasos. Los patrones registrados fueron los siguientes:

- MUF-17 recién sintetizado
- MUF-17 activado a 130 °C después de la evaluación de su captura de SO₂
- MUF-17 activado a 250 °C y después de la evaluación de su captura de SO₂
- MUF-16 recién sintetizado por el método reportado
- MUF-16 recién sintetizado por el nuevo método
- MUF-16 activado a 130° C y después de la evaluación de su captura de SO₂

3.2.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

El espectro en el infrarrojo de ambos materiales se midió con un espectrómetro de Thermo Fisher Scientific modelo Nicolet 6700 FT-IR equipado con un módulo de reflectancia total atenuada (ATR) con cristal de diamante. Las mediciones se efectuaron a 25°C en el intervalo de número de onda ν , de 4000 a 400 cm⁻¹, con una resolución de 1.0 cm⁻¹ y 64 escaneos.

Los espectros obtenidos fueron de:

- H₂aip
- MUF-17 recién sintetizado
- MUF-17 activado a 130°C y después de la evaluación de su captura de SO₂
- MUF-17 activado a 250°C
- MUF-17 activado a 250°C y después de la evaluación de su captura de SO₂
- MUF-16 recién sintetizado
- MUF-16 activado a 130°C y después de la evaluación de su captura de SO₂

3.3 Caracterización fisicoquímica

Los experimentos de adsorción se hicieron en el equipo de Sorción Dinámica de Vapores (DVS) Advantage One de Surface Measurement Systems (SMS). Su función es medir el cambio de masa de una muestra durante los experimentos de adsorción de un gas a temperatura constante. Esto mediante una microbalanza donde están suspendidas las muestras a medir sobre un portamuestras de cuarzo en donde uno de estos portamuestras es de referencia. Cuenta con un par de reservorios de generación de vapores y puede usar aire o nitrógeno como gas portador. Cuando el gas portador pasa a través de alguno de los disolventes, se satura con vapor del disolvente para luego pasar por un sistema de controladores de flujo (MFC) permitiendo regular la presión relativa del vapor del disolvente (P/P_0)^b, luego un flujo de concentración conocida del disolvente incide sobre la muestra

y así se logra medir el cambio en masa de la muestra, el cual se asocia a la sorción del disolvente. El esquema del equipo se muestra en la Figura 3.4.

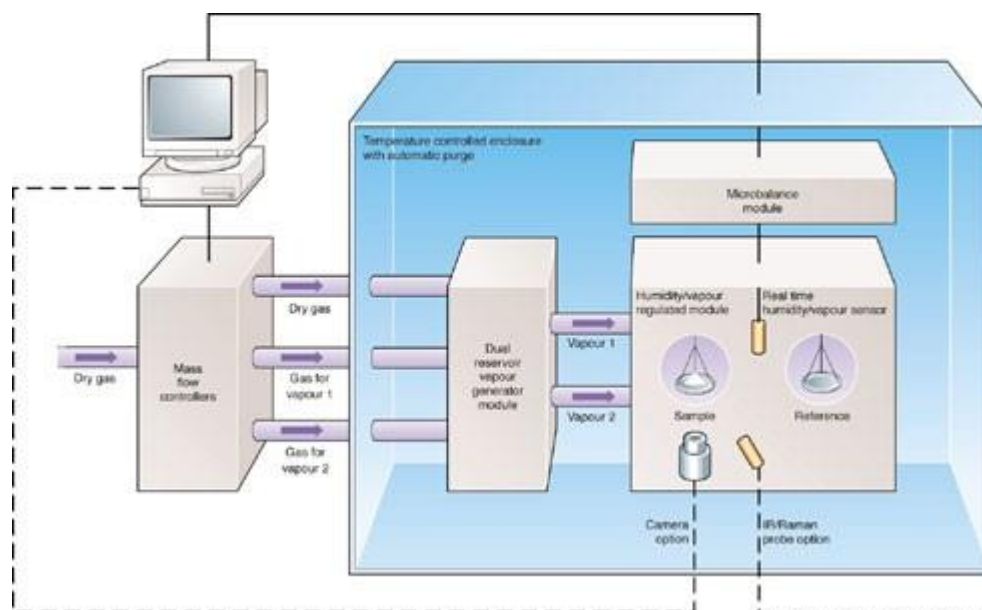


Figura 3.4. Esquema general del funcionamiento del DVS (SMS, 2021).

3.3.1 Análisis térmico

El análisis termogravimétrico de ambas muestras se realizó en un equipo Q500HR de TA Instruments. La medición se realizó bajo una atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 5°C/min, desde la temperatura ambiente hasta 830°C.

3.3.2 Activación de muestras

Las muestras de MUF-17 utilizadas en los experimentos de adsorción se activaron por calentamiento a 130°C con un flujo constante de nitrógeno de 150 centímetros cúbicos estándar por minuto (sccm) por dos horas. La activación se realizó en el equipo de Sorción Dinámica de Vapores (DVS) ya mencionado y se utilizó nitrógeno gaseoso de alta pureza ($\geq 99\%$) de PRAXAIR.

Debido a los resultados obtenidos con la caracterización posterior, se optó por hacer otra activación a 250°C conservando los parámetros anteriores.

Para las muestras de MUF-16, se activaron por calentamiento a 130°C con flujo constante de nitrógeno de 150 sccm por dos horas con el mismo equipo experimental.

3.4 Adsorción de SO₂

Los experimentos de adsorción de SO₂ para medir capacidad de adsorbancia, se realizaron en el mismo DVS y se obtuvieron las isotermas de adsorción siguientes:

- Isoterma de adsorción de MUF-17 activado a 130°C
- Isoterma de adsorción de MUF-17 activado a 250°C
- Isoterma de adsorción de MUF-16 activado a 130°C

Con ello se midió la captura gravimétrica de SO₂ de los materiales poniendo una muestra de 23 mg de material a un flujo constante de SO₂ de grado ultrapuro (99.9995%) adquirido de PRAXAIR a 150 sccm y se midió el cambio de masa de cada material en función del tiempo a 25°C.

Capítulo 4.

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización estructural de los materiales MUF-16 y MUF-17 mediante FTIR y DRXP. También se analiza su capacidad de captura de gas SO₂ por medio de la obtención de sus isothermas de adsorción por DVS. Finalmente se realiza el análisis de estos resultados comparando sus capacidades de adsorción de acuerdo con sus estructuras para en el capítulo posterior llegar a una conclusión sobre la hipótesis planteada en el capítulo introductorio.

4.1 MUF-17

4.1.1 Caracterización estructural

4.1.1.1 Espectroscopía FTIR

La espectroscopía infrarroja aprovecha el constante cambio de posición de los átomos en las moléculas. Estos cambios de posición de los elementos de una molécula no pueden realizarse de manera discontinua, sino que requieren la absorción de cierta cantidad de energía de la luz en su espectro infrarrojo y convertir esta energía en vibración de los enlaces moleculares. Esta vibración es específica para cada molécula o especie molecular, así también es una huella digital distintiva de cada material. Esta técnica se utilizó para comparar los espectros obtenidos antes y después de cada prueba de adsorción. Es un parámetro aún no reportado de este material.

En la Figura 4.1 se muestra el espectro FTIR obtenido de una muestra del ligante H₂aip cuyo objetivo de caracterización fue tener un parámetro inicial de comparación para saber si el material había sido sintetizado con éxito o no. Si el espectro medido del material coincidía con el del ligante, quería decir que la síntesis no había sido exitosa y lo que se había obtenido era el ligante y/o la sal por separado o algún otro material cristalino o no, pero con distinta composición molecular.

En este espectro podemos observar las bandas de vibración que corresponden al estiramiento del O-H y C=O del ácido carboxílico en 3250 y 1690 cm⁻¹, respectivamente, mientras que las bandas de estiramiento y deformación en el plano del NH₂ aparecen en 3100 y 1540 cm⁻¹. También se marcaron las bandas de estiramiento de =CH en 3010 cm⁻¹, C-H en 2840 cm⁻¹, C=C en 1630 cm⁻¹, C-N en 1210 cm⁻¹ y la de deformación en el plano del -CH en 1400 cm⁻¹, así como la deformación fuera del plano del anillo aromático en 750 cm⁻¹.

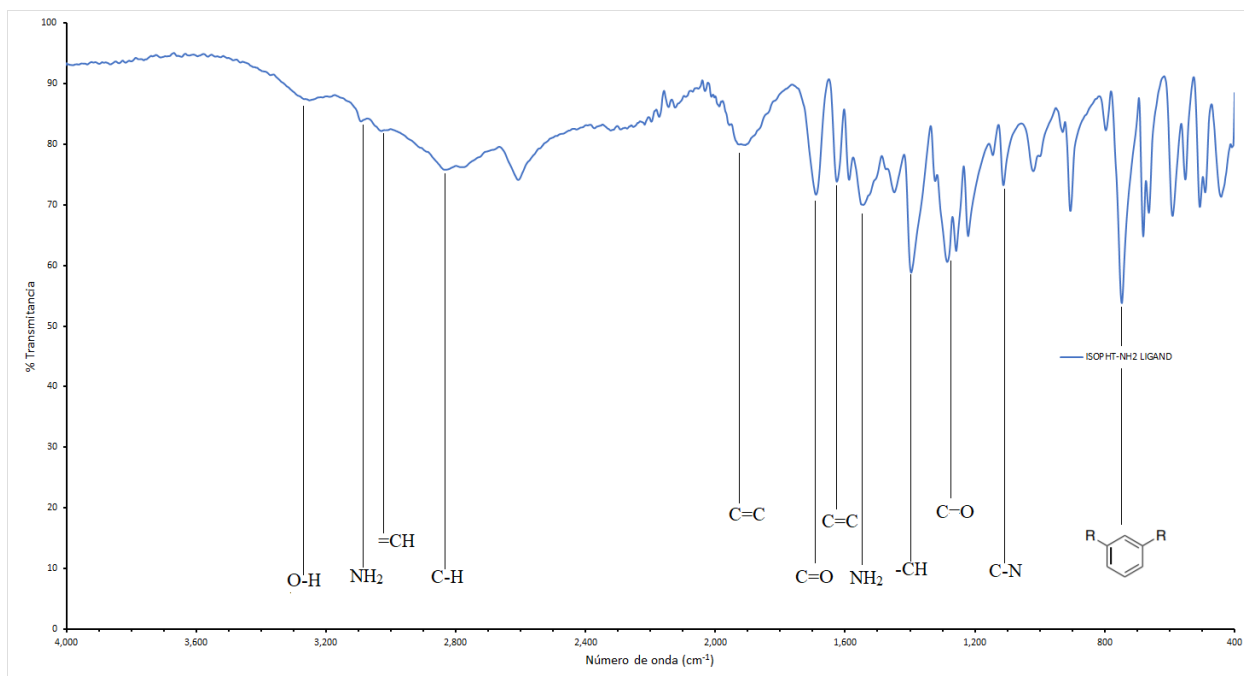


Figura 4.1. Espectro en el infrarrojo del ligando H₂aip para punto de referencia.

En la Figura 4.2 se presenta la comparación de los espectros del ligante y de la MUF-17 cristalina sintetizada. Se puede ver una diferencia en la ventana espectral de 3150 a 3500 cm^{-1} , que corresponde a la vibración de estiramiento del enlace OH que se ve afectada por los puentes de hidrógeno formados con los OH de los ácidos carboxílicos (COOH) del H₂aip y por esta razón, la anchura de esta banda es muy grande debido a la gran cantidad de puentes de hidrógeno que se forman. Contrario en la MUF-17, esta banda no es tan ancha debido a que los OH del ligante están coordinados al Co, perdiendo cierta libertad para formar puentes de hidrógeno. También se observa para la MUF-17 una banda en 1600 cm^{-1} que corresponde a la deformación de la molécula de agua en el plano y en 1400 cm^{-1} la banda des estiramiento del -CH.

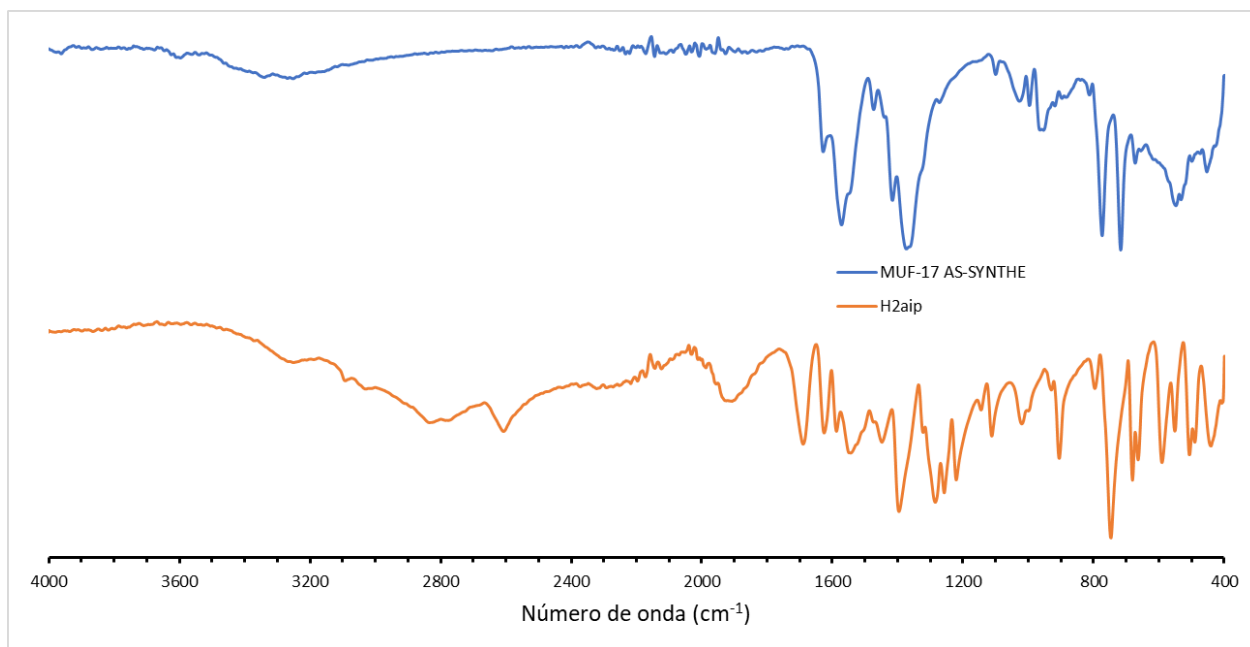


Figura 4.2. Espectros FTIR del MUF-17 recién sintetizado y del ligante H₂aip.

4.1.1.2 Difracción de rayos X

El análisis cristalográfico de los materiales preparados se realizó mediante difracción de rayos X en su modalidad de polvo microcristalino. Esta técnica de experimentación se basa en el fenómeno de difracción en sólidos que obedece la ley de Bragg representada en la Ecuación 9:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (9)$$

Dado que el patrón de difracción de rayos X es característico de cada familia de material, esta técnica constituye una herramienta muy valiosa para la caracterización de cualquier material cristalino por comparación de los difractogramas obtenidos que a diferencia del espectro FTIR no sólo nos brinda información acerca de su composición, si no de su estructura y conservación.

En la Figura 4.3 se muestra el difractograma obtenido del MUF-17 recién sintetizado comparándolo con el patrón de difracción calculado teóricamente en el programa Mercury con los datos cristalográficos de la red de Qazvini (Qazvini, Babarao, & Telfer, Multipurpose Metal–Organic Framework for the Adsorption of Acetylene: Ethylene Purification and Carbon Dioxide Removal, 2019).

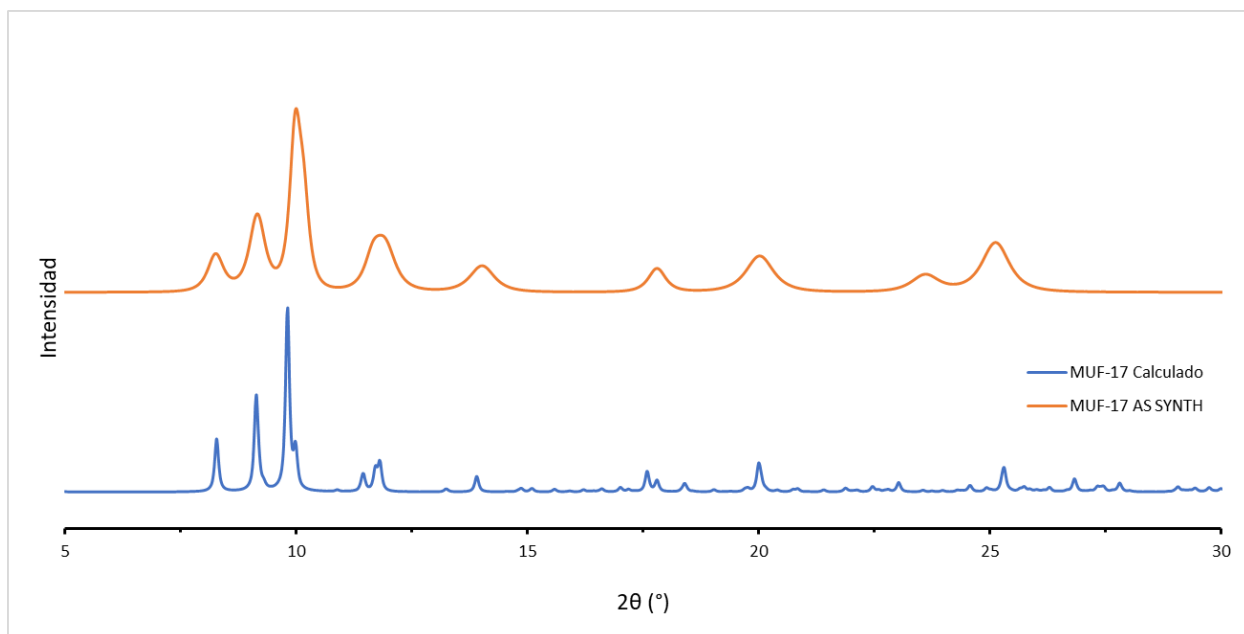


Figura 4.3. Comparación de difractogramas de rayos X correspondientes a la muestra de MUF-17 como fue sintetizada.

Los picos correspondientes a los planos coinciden sin que se haya podido detectar la existencia de picos correspondientes a otras fases cristalinas en las muestras preparadas, además, la línea base es plana, lo que nos confirma que el material que se sintetizó es puro. La intensidad de los picos junto con la elevada relación señal/ruido indican la alta cristalinidad que presentan las muestras preparadas.

4.1.2 Análisis Termogravimétrico

El análisis por termogravimetría (TGA) es una técnica que mide la variación de masa de una muestra frente al tiempo o a la temperatura mientras se somete la muestra a un determinado programa de temperatura en atmósfera controlada. La curva resultante de la representación del cambio de masa frente a la temperatura/tiempo, o termograma, proporciona información acerca de la estabilidad térmica, la composición de la muestra inicial y la composición del residuo. La termogravimetría se usa para determinar la temperatura necesaria para eliminar los restos de disolvente y la temperatura a la que se descomponen las redes metal-orgánicas preparadas. La Figura 4.4 ilustra los resultados obtenidos del TGA del MUF-17. De acuerdo con este análisis, la pérdida de masa deja de ser notoria a partir de los 130°C. La activación de este material se hizo a 130°C, temperatura a la cual se ha perdido la mayor parte del solvente fisisorbido en la MUF-17.

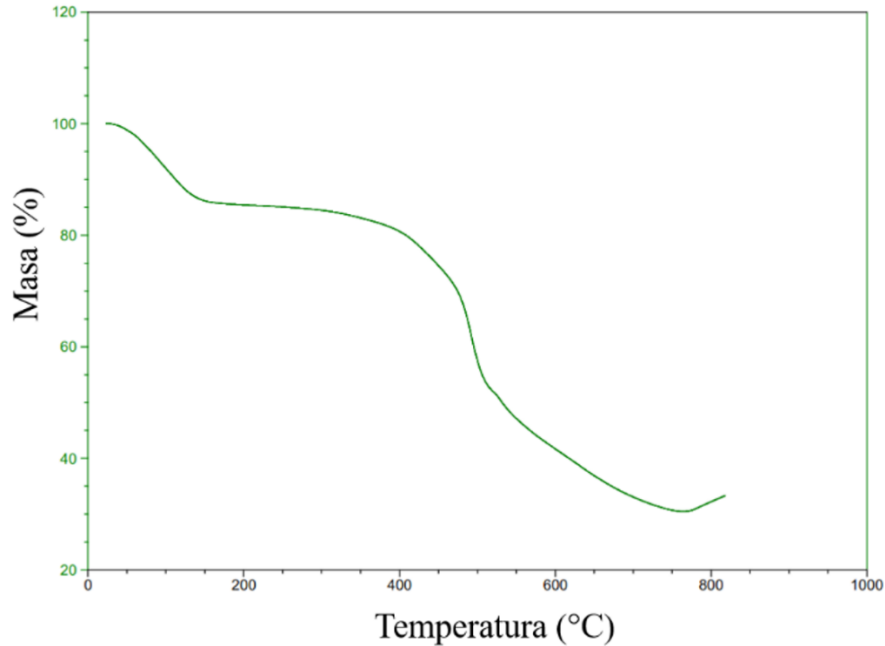


Figura 4.4. Termograma para la MUF-17.

4.1.3 Adsorción de SO₂

4.1.3.1 MUF-17 activado a 130°C

La adsorción de SO₂ del material MUF-17 activado previamente a 130°C se observa en la Figura 4.5. La presión se varió y la temperatura se mantuvo constante a 25°C durante la captura. La captura máxima de material fue 3.16 mmol/g. La mayor parte de la adsorción se llevó a cabo durante los primeros 0.2 bar de presión, lo que se debe a la disponibilidad del área superficial del adsorbente. La captura disminuye por la cantidad disminuida de sitios de interacción del SO₂. Se puede pensar que el proceso de adsorción en los poros es lo que continúa después de que la superficie más externa es llenada completamente.

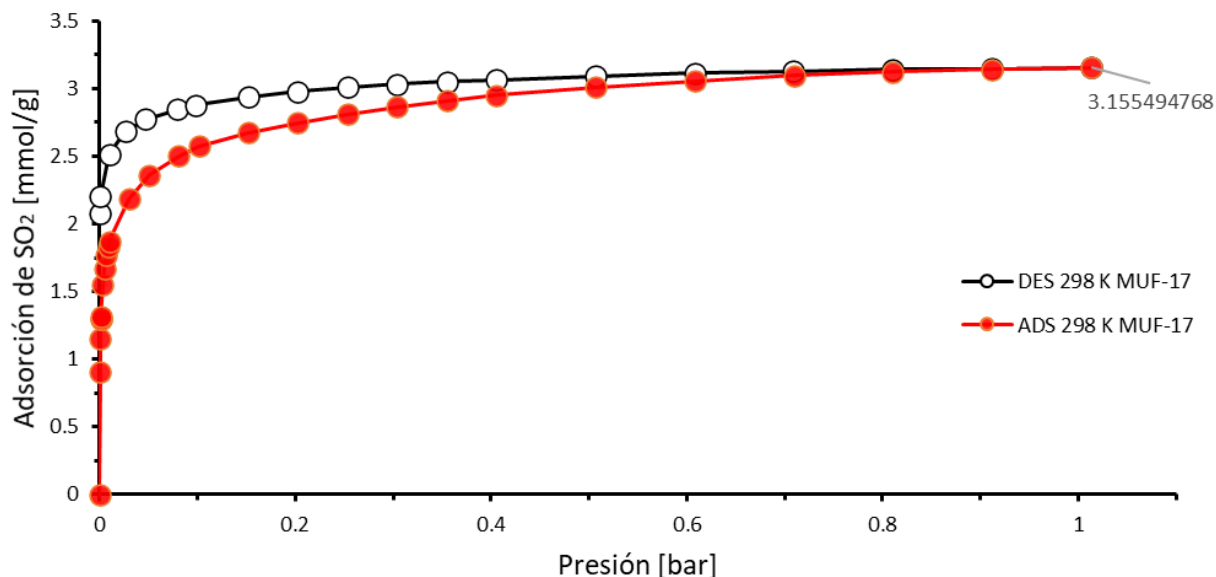


Figura 4.5. Isoterma de adsorción de SO_2 a $25^\circ C$ en el MUF-17 activado a $130^\circ C$. Los círculos sólidos corresponden a la adsorción y los círculos cerrados a la desorción.

Es una isoterma de tipo I de acuerdo con la clasificación de la IUPAC (Sing, 1982) y corresponde a un sólido microporoso.

La adsorción se establece debido a las fuerzas de atracción entre las moléculas de fluido y la superficie sólida y conllevan a una fisisorción sobre la superficie del adsorbente. La energía de adsorción en fisisorción es muy inferior a la que se implica en un enlace químico, y por tanto la reversibilidad del proceso se obtiene aplicando vacío, de forma que se disminuya la presión del adsorbato. Cuando la adsorción se produce en poros pequeños, la energía implicada en el proceso de desorción aumenta considerablemente. Es por esto por lo que, durante la desorción del gas, el material aún conserva parte del adsorbato, la interacción de las moléculas gaseosas con el diminuto tamaño del poro es lo suficientemente fuerte como para que se necesite más energía para la desorción que la que se necesitó para la adsorción.

El SO_2 es una molécula polar que mide aproximadamente 2.46 \AA de largo, dado que cuenta con un momento dipolar aproximado de 1.6 Debyes por los electrones libres del azufre que repelen a los de ambos oxígenos dándole su forma angular. Su interacción debe ser diferente a la del CO_2 que mide unos 2.32 \AA con un momento dipolar 0 y tiene forma lineal.

Dado que el MUF-17 cuenta con poros de $3.12 \text{ \AA} \times 3.31 \text{ \AA}$ y de $4.7 \text{ \AA} \times 4.8 \text{ \AA}$, las interacciones de estas moléculas con los poros del material pueden ser similares por la presencia de los átomos de oxígeno y su similitud de tamaños mostrado en la Figura 4.6. De acuerdo con la teoría ya reportada, las moléculas pequeñas como las de C_2H_2 , C_2H_4 y CO_2 interactúan adsorbiéndose en las zonas de menor diámetro de los poros (canales de $3.12 \times 3.31 \text{ \AA}^2$) por la cercanía que tienen los átomos para interactuar mediante fuerzas electrostáticas a comparación de los sitios más amplios.

En cuanto a la molécula de dióxido de azufre, su manera de adsorberse, de acuerdo a otros trabajos (Rochelle, 2009, Romero-Hermida, 2012, Yu, Kiesling, & Schmidt, 2012, Qazvini & Telfer,

MUF-16: A Robust Metal–Organic Framework for Pre- and Post-Combustion Carbon Dioxide Capture, 2021, Qazvini, Babarao, & Telfer, Multipurpose Metal–Organic Framework for the Adsorption of Acetylene: Ethylene Purification and Carbon Dioxide Removal, 2019) de adsorción en otras superficies, debería ser la siguiente: Los electrones libres del átomo de azufre interactúan con los átomos coordinados de oxígeno del grupo carboxilo del ligante debido a la alta polaridad a través de un dipolo inducido $O-S \cdots O$, mientras que los electrones libres de los oxígenos con carga parcial negativa tendrán la libertad de interactuar con los átomos de hidrógeno de un grupo amino coordinado también del ligante a través de un puente de hidrógeno $O-S-O \cdots H-N$. La distancia a la que deben estar estas interacciones debe ser menor a la de la suma de los radios de Van der Waals que para el oxígeno es de 180 \AA , para el azufre es 152 \AA y para el hidrógeno es de 120 \AA . Aparte de estas interacciones, gracias a la forma angular de la molécula, tiene la posibilidad de acercarse más en forma longitudinal para interactuar, y el azufre también tiene la capacidad de interactuar con los hidrógenos del grupo amino coordinado $O-S \cdots H-N$.

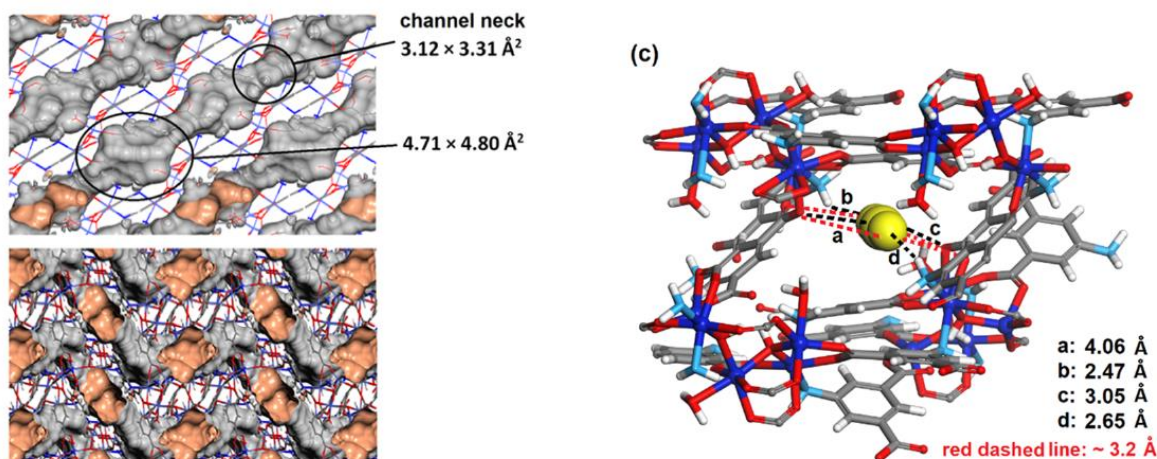


Figura 4.6. Estructura del poro del MUF-17 con las medidas del diámetro más pequeño del poro y el diámetro del área más grande (izquierda). A la derecha se observa la interacción que tienen las cargas del canal más corto con una molécula de CO_2 y la distancia que tienen las interacciones (Qazvini, Babarao, & Telfer, Multipurpose Metal–Organic Framework for the Adsorption of Acetylene: Ethylene Purification and Carbon Dioxide Removal, 2019).

En la Figura 4.7 se compara el espectro de la MUF-17 recién sintetizada con el de la MUF-17 después de ser activada a 130°C y posterior a las mediciones de adsorción de SO_2 . Es fácil darse cuenta de que la composición se conserva ya que los picos característicos en 1700 cm^{-1} correspondientes al estiramiento de $C=O$ del grupo $COOH$ y cerca de 1550 y 1400 cm^{-1} debido a las vibraciones de estiramiento $C=C$ y deformación en el plano de NH_2 , respectivamente, se conservan. Con esta comparación de espectros se demuestra que la MUF-17 conserva su composición después de un ciclo de adsorción-desorción de SO_2 , tal y como se observó también en la adsorción de otros adsorbatos, como el etileno y acetileno (Qazvini, Babarao, & Telfer,

Multipurpose Metal–Organic Framework for the Adsorption of Acetylene: Ethylene Purification and Carbon Dioxide Removal, 2019).

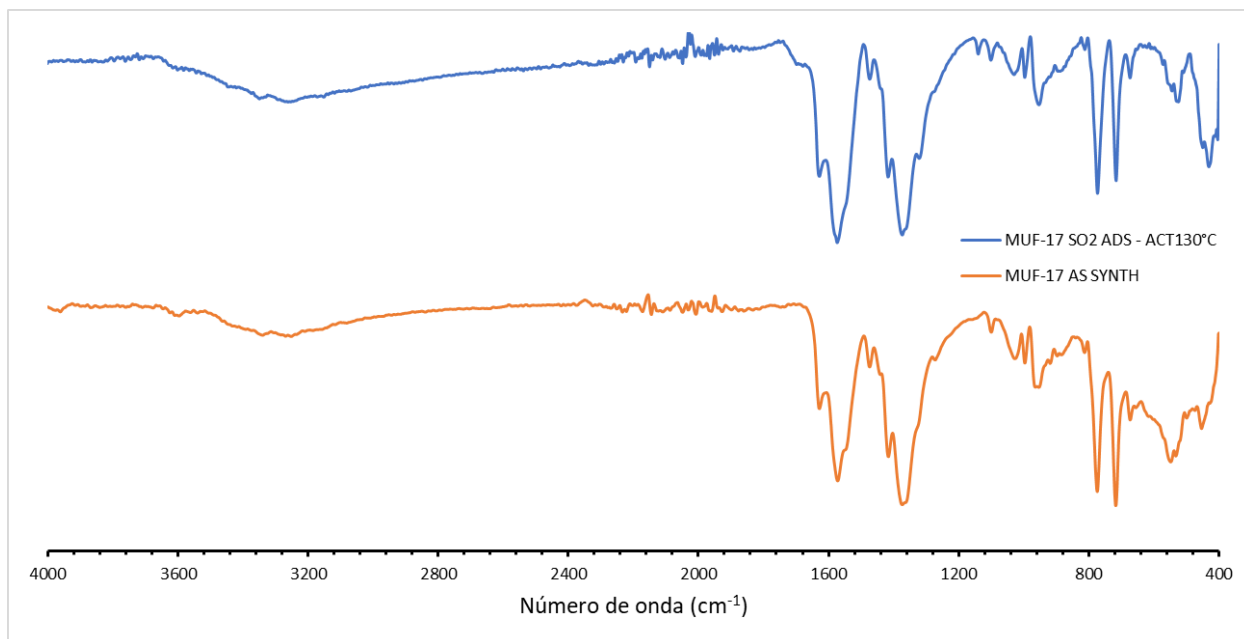


Figura 4.7. Comparación de espectros FTIR del MUF-17 después de ser activado a 130°C y después de un ciclo de adsorción-desorción de SO₂ con el MUF-17 como fue sintetizado.

En la Figura 4.8 se muestra la comparación de los patrones de difracción del material recién sintetizado y la MUF-17 activada a 130°C después de los experimentos de adsorción de SO₂.

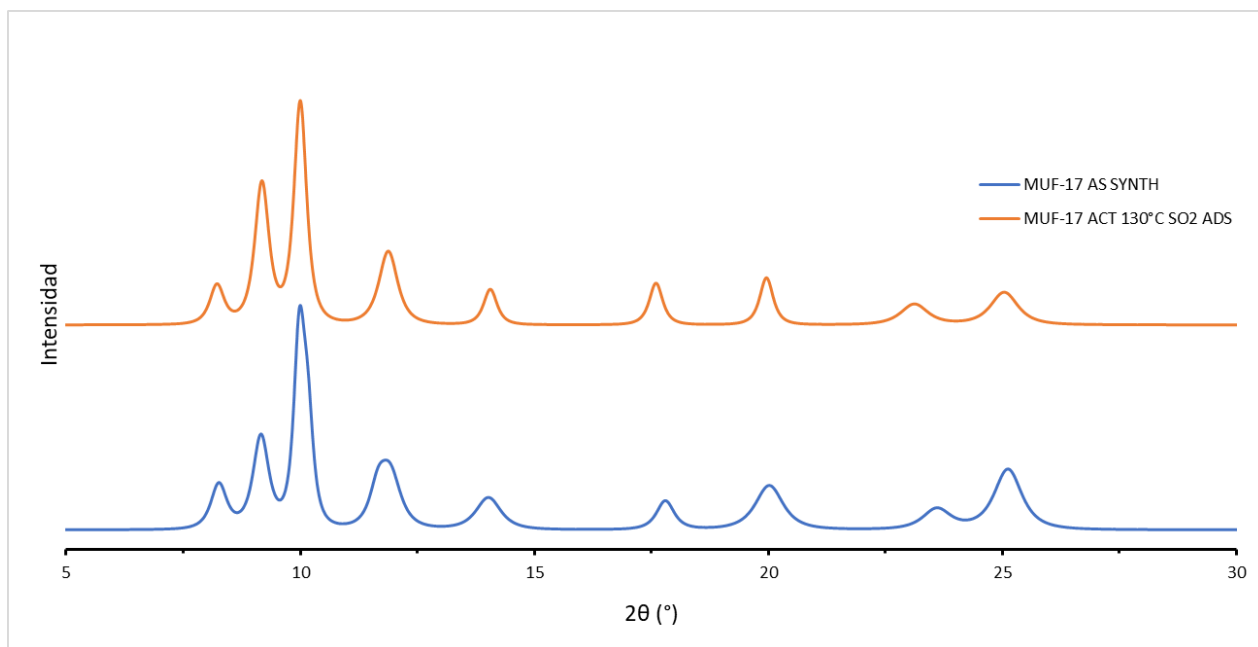


Figura 4.8. Comparación de difractogramas del MUF-17 como fue sintetizado y MUF-17 después de un ciclo de adsorción y desorción de SO_2 .

No se muestra un cambio significativo en el patrón de difracción, por lo que, al igual que sucede con la adsorción de acetileno, el material no sufre cambio alguno después de la activación y ciclo de adsorción-desorción de SO_2 .

Después de la obtención de la isoterma de adsorción de la MUF-17 activada a 130°C , de acuerdo con los resultados, se decidió intentar activarla a 250°C para saber si con esta activación el disolvente (agua y metanol) se eliminaría por completo, ya que es común que se ocluya en los poros de algunas MOFs.

4.1.3.2 MUF-17 activada a 250°C

El resultado de activar el MUF-17 recién sintetizado a 250°C para después someterlo a adsorción de SO_2 a 25°C se ve en la Figura 4.9. Como un proceso de adsorción fallido, se puede explicar a la alta temperatura a la que se quiso activar. Ya que no sólo se eliminó cualquier resto de solvente que tuviera en los poros, sino que también se perdieron las moléculas de agua que eran parte de la estructura del material, causando su colapso. Subiendo la temperatura de activación también se estaría seguro de que los poros y sitios de adsorción estarían libres.

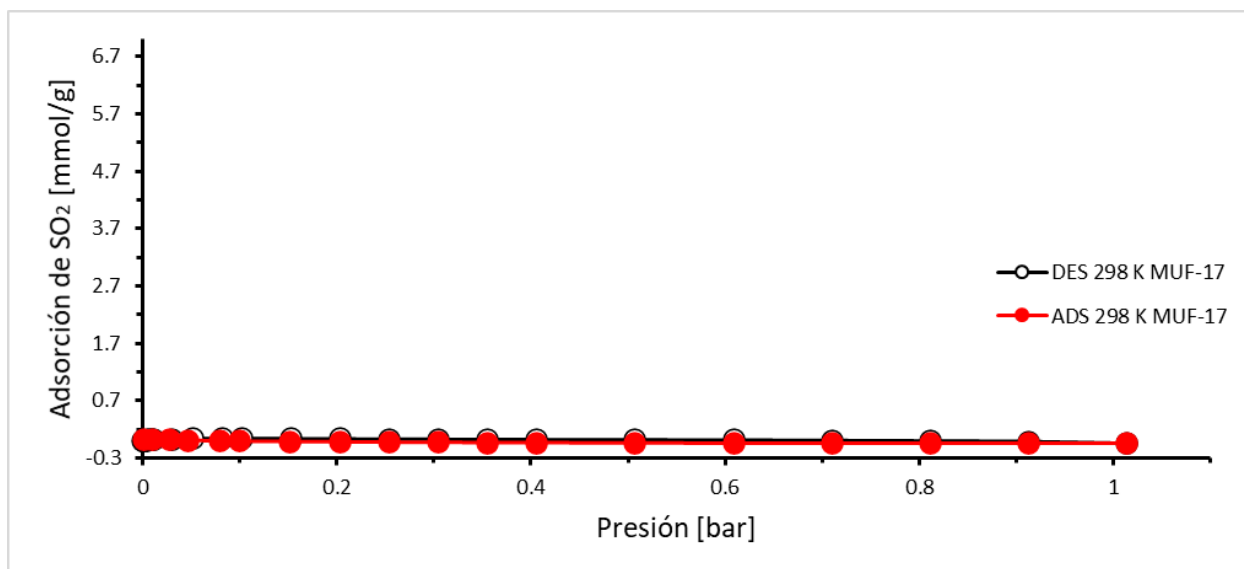


Figura 4.9. Isoterma de adsorción de SO_2 a $25^\circ C$ en el MUF-17 activado a $250^\circ C$. Los círculos sólidos corresponden a la adsorción y los círculos cerrados a la desorción.

En la Figura 4.10 se comparan los espectros FTIR de la MUF-17 recién sintetizada y la MUF-17 activada a $250^\circ C$. Se pensó que la MUF-17 seguiría conservando la composición molecular aun siendo activada a $250^\circ C$, pero que en lugar de conservar el agua de su estructura que estaba coordinada con el cluster metálico, esta dejaría espacio libre para que las moléculas de SO_2 ocuparan su lugar y así aumentar su capacidad de adsorción, con lo cual se podría teorizar que el material es lo suficientemente estable como para no colapsar a tan altas temperaturas a pesar de que el agua forma parte de su estructura. Este último punto es muy importante. Las moléculas estructurales del material determinan no sólo la distribución de los poros, si no su estabilidad ante condiciones físicas y químicas determinadas. Se puede ver que la banda perteneciente al movimiento en el plano del agua sigue estando presente.

Los resultados de su espectro FTIR se muestran en la Figura 4.11 con su comparación antes de la adsorción, con la MUF-17 recién sintetizada y el espectro del ligante. La composición después de la prueba de adsorción parece tener un cambio, ya que aparecen 2 bandas en 1200 y 1740 cm^{-1} que son similares a las del H_2O y están marcadas en la Figura. Estas bandas corresponden al movimiento del $C=C$ y del $C-O$. Al parecer, el hecho de haber calentado la muestra a $250^\circ C$ no tuvo un efecto inmediato en la estructura, pero al ser sometida a una corriente de SO_2 , las interacciones moleculares hicieron colapsar los poros, llevándose algunas moléculas de agua y aumentando los grados de libertad de estos enlaces, haciéndolos aparecer en el nuevo espectro FTIR.

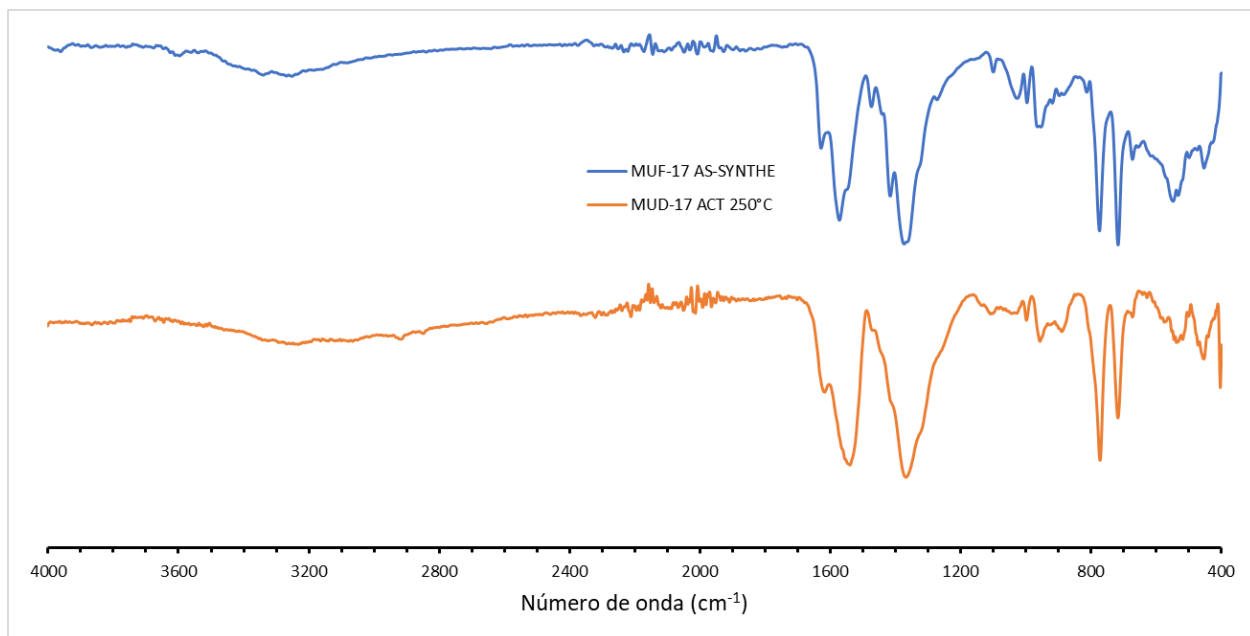


Figura 4.10. Espectros de FTIR del MUF-17 recién sintetizado y el MUF-17 activado a 250°C.

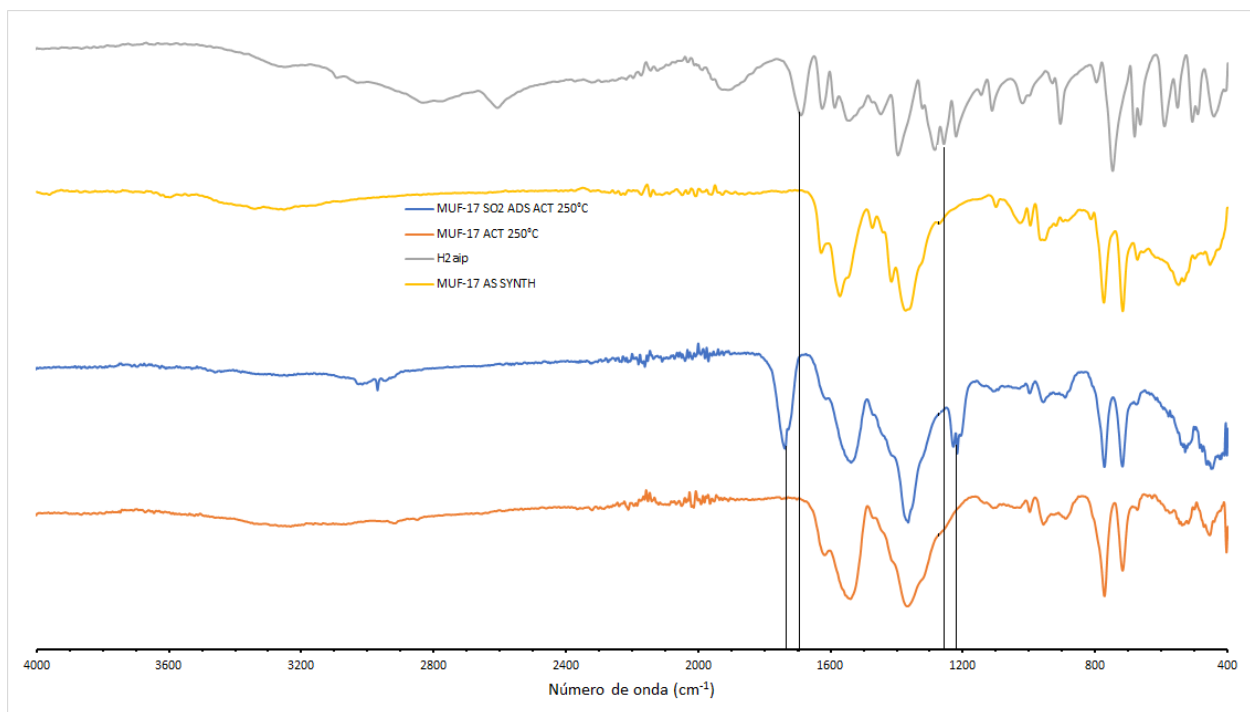


Figura 4.11. Espectro FTIR del MUF-17 después de ser activado a 250°C y luego de un ciclo de adsorción-desorción de SO_2 comparado con los espectros del MUF-17 recién sintetizado, el ligante H_2aip y el MUF antes del ciclo de adsorción.

El difractograma del MUF-17 activado a 250°C y después de su experimento de adsorción en la Figura 4.12 nos arroja un resultado interesante, ya que a diferencia de lo que se podría haber

pensado con los espectros FTIR, el material no conservó su estructura después de haber sido calentado a esta temperatura. Por eso es importante hacer una caracterización estructural y no sólo de composición.

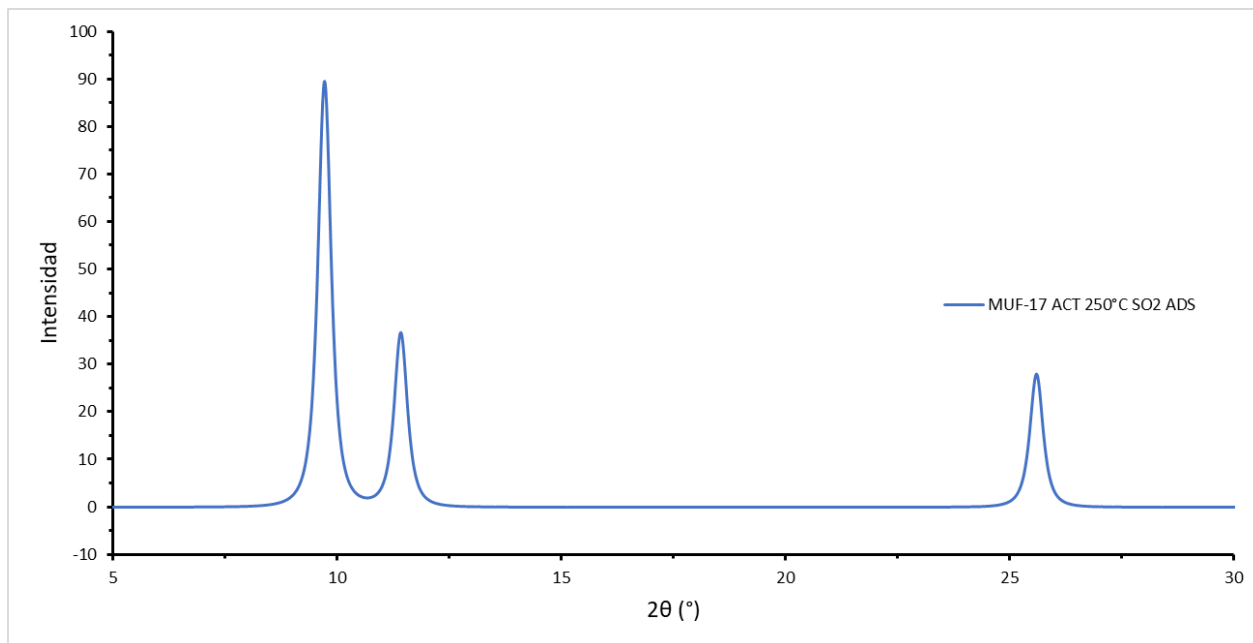


Figura 4.12. Difractograma de rayos X de la muestra MUF-17 activado a 250°C y después de experimento de adsorción de SO₂.

De acuerdo con el creador de esta MOF, la estructura se destruye arriba de 300°C bajo N₂, lo que explica por qué en los análisis de FTIR no se muestra mayor cambio con el material recién sintetizado.

4.2 MUF-16

4.2.1 Caracterización estructural

Algo interesante con este material es que al obtener su espectro FTIR, era idéntico al del ligante. Este hecho, junto con el color obtenido del material después de su síntesis fueron abriendo la posibilidad de la incorrecta síntesis del MUF-16. Ciertos picos característicos pueden ser explicados, como los de la región de 1700 cm⁻¹ del grupo carbonilo. Debido a la sencillez de la formación estructural de su arreglo cristalino que se puede ver en la Figura 4.13 se puede caer en un error que, de no tener otro medio de caracterización, pudiese terminar en un error de reporte. Pero como ya se mencionó, la exitosa síntesis de un material cristalino sólo es comprobable irrefutablemente por medio de un difractograma de rayos X. La Figura 4.14 es el difractograma obtenido del material sintetizado por el método reportado por Qazvini y Telfer. Se observa que el

material no tiene una estructura cristalina. Se comprobó entonces que el material no fue sintetizado con éxito, señales que ya se habían dado desde el color obtenido de esta síntesis.

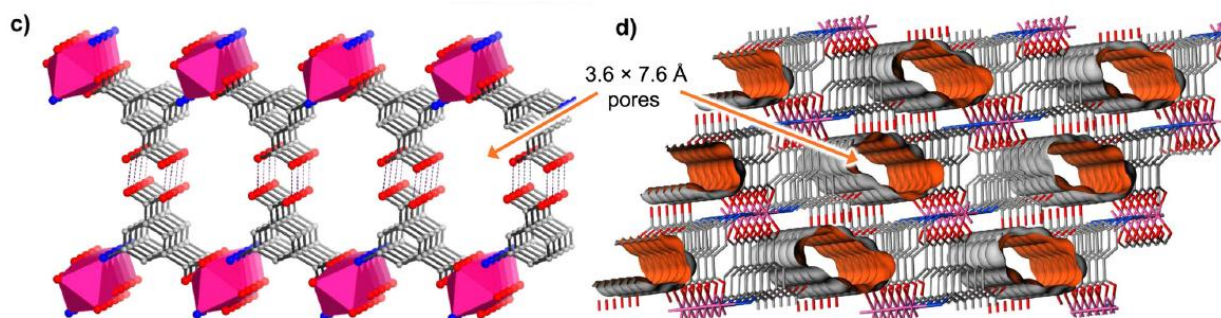


Figura 4.13. Estructura cristalina del MUF-16 donde se pueden visualizar las interacciones supramoleculares responsables de su arreglo (Qazvini, Babarao, & Tefler, *Selective capture of carbon dioxide from hydrocarbons using a metal-organic framework*, 2021).

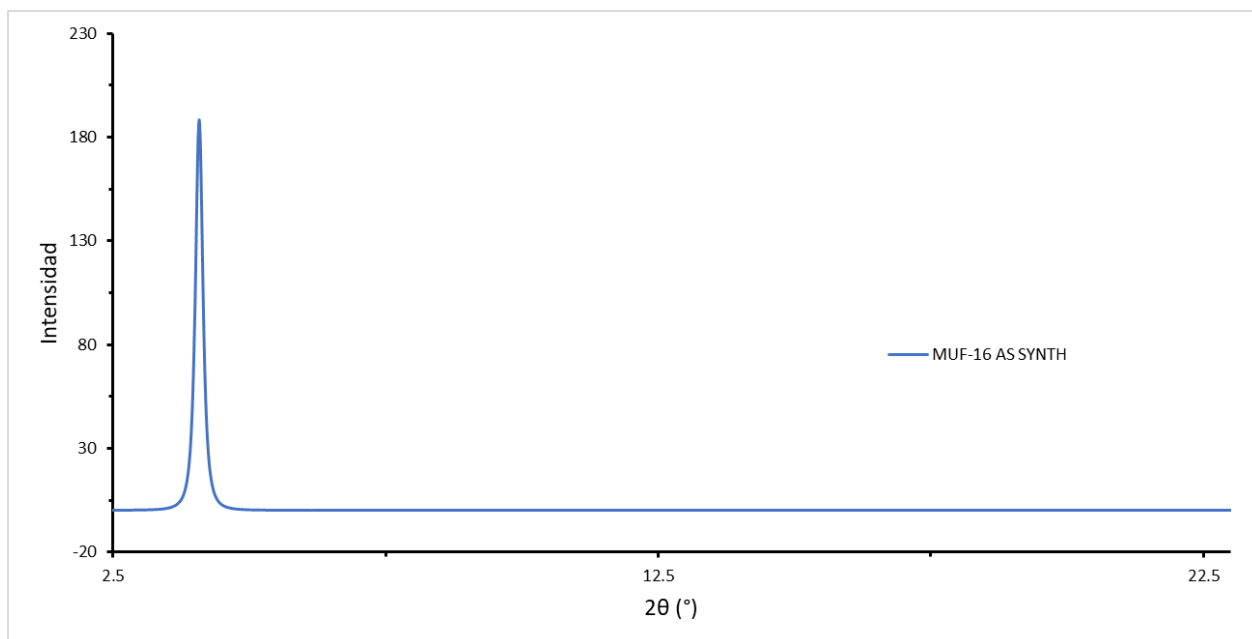


Figura 4.14. Patrón de DRX de la muestra de MUF-16 sintetizada por el método de Quazvini (Qazvini & Telfer, *MUF-16: A Robust Metal–Organic Framework for Pre- and Post-Combustion Carbon Dioxide Capture*, 2021).

Como ya se mencionó en el capítulo anterior, debido a los resultados obtenidos por este método de síntesis, se optó por probar uno nuevo que siguiera una lógica de síntesis de acuerdo con los principios de autoensamblaje de los enlaces de coordinación en las MOFs por el método solvotermal. El principio general era el de tener disueltos ambos componentes de la MOF por separado y luego mezclarlos en un sólo recipiente para asegurar su autoensamblaje con la condición ideal de temperatura que no desnaturalizara las moléculas, pero que si ayudara el

proceso. La facilidad de autoensamblaje debido a la estructura y los puentes de hidrógeno hizo de esta una tarea sencilla. Las cantidades de disolvente utilizadas fueron variándose de manera sistemática hasta obtener el indicio de éxito basándose en el color del polvo obtenido. Cabe recordar que el color es el primer indicio del cambio estructural de un material ya que el color de la materia depende de dos cosas principalmente: Su composición molecular y el acomodo estructural, siendo el primero un resultado de los componentes y el segundo dependiente de cómo es dispersada y absorbida la luz incidente, que en este caso es luz visible. Los disolventes utilizados fueron los mismos que en el método reportado. A diferencia del MUF-17, el agua no forma parte de esta estructura. El componente extra, el acetonitrilo, es un disolvente polar muy utilizado como disolvente. De bajo punto de ebullición y fácilmente removible.

A continuación, se muestra la caracterización estructural del MUF-16 obtenido por este segundo método de síntesis.

4.2.1.1 Espectroscopía FTIR

Los resultados del espectro FTIR del MUF-16 recién sintetizado por el nuevo método se graficaron en la Figura 4.15 junto con el espectro del ligante para saber si su composición era la misma y descartar otra falla en la síntesis. Al igual que con el material MUF-17, no se encontró coincidencia exacta en las bandas, dándonos un primer indicio de que el material había sido sintetizado con éxito. Algo interesante de estos resultados, es que, dado que la estructura del material está conformada por redes de dos dimensiones conectadas mediante puentes de hidrógeno, las bandas del ligante que están en la ventana espectral de 3600 a 3000 cm^{-1} también se pueden visualizar aquí debido a que toda la estructura está sostenida por enlaces intermoleculares de puentes de hidrógeno. Para comprobar que no fuera sólo el ligante, se hicieron sus respectivos difractogramas para saber si se tenía la estructura cristalina y/o saber si antes la tenía y se había conservado.

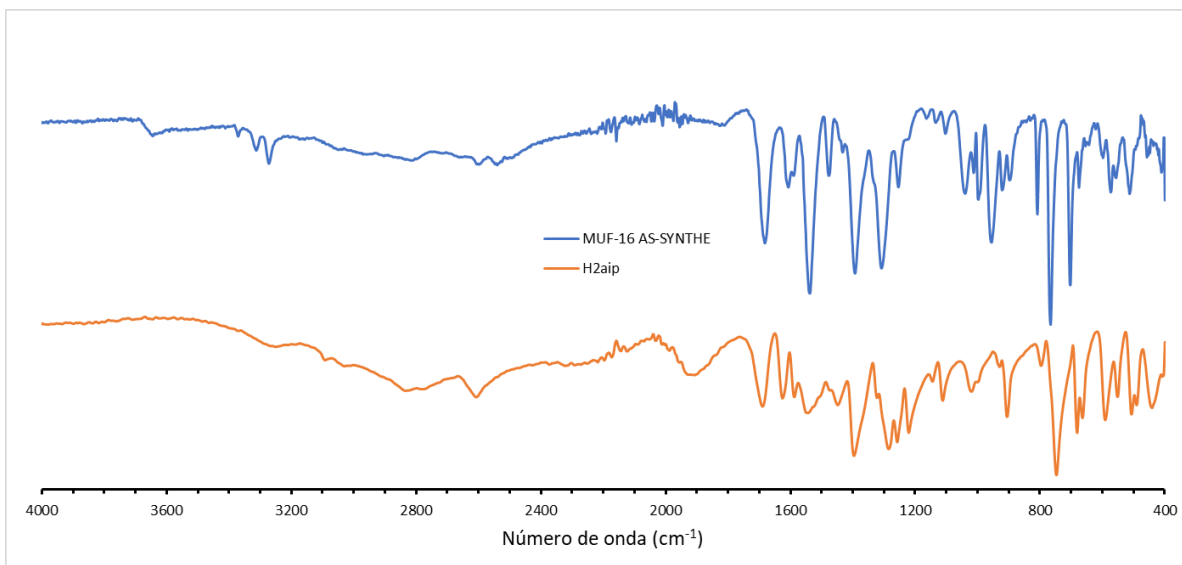


Figura 4.15. Espectro en el infrarrojo del MUF-16 recién sintetizado y espectro en el infrarrojo del MUF-16 después de su activación a 130°C y su adsorción de SO_2 .

4.2.1.2 Difracción de rayos X

El difractograma del MUF-16 recién sintetizado comparado con el calculado teóricamente con el programa Mercury con los datos cristalográficos se observa en la Figura 4.16. Se comprobó que el material sintetizado fue cristalino por la coincidencia de picos y que incluso la conservó después de su activación y de los experimentos de adsorción del gas.

Una vez comprobado que los picos de los planos correspondientes coincidían con los calculados, se aseguró que el material obtenido era la MUF-16 y se procedió a hacer el análisis termogravimétrico.

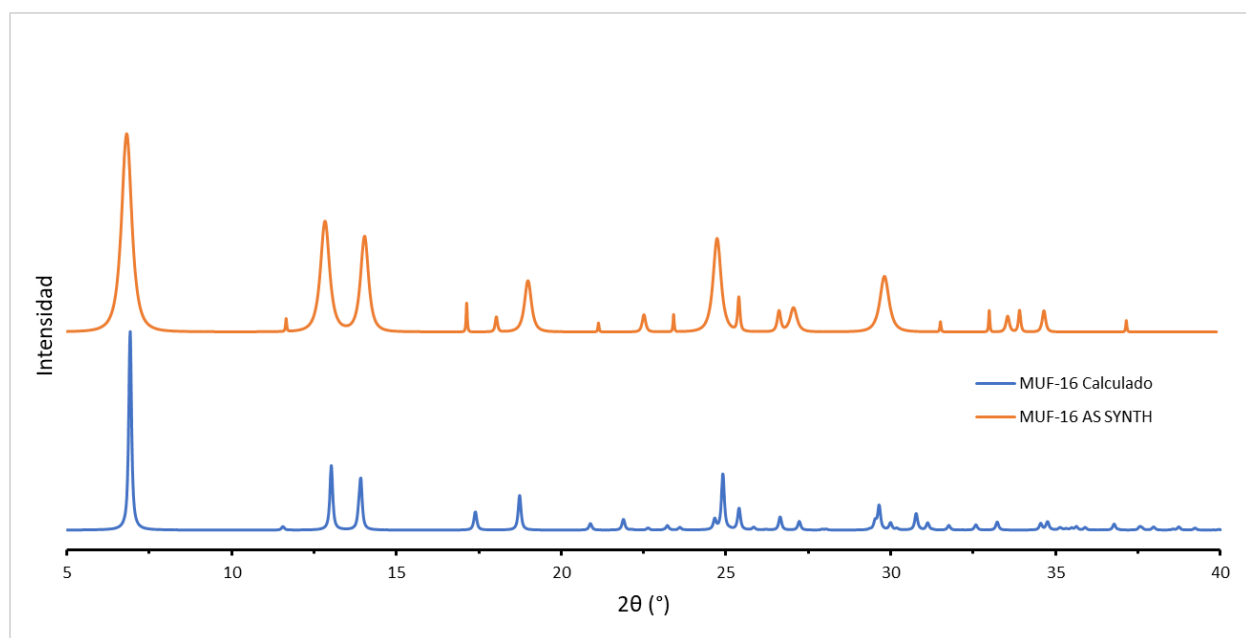


Figura 4.16. Comparación de difractogramas de MUF-16 recién sintetizado, el simulado y el reportado recién sintetizado.

4.2.2 Análisis termogravimétrico

Para el material MUF-16 es bastante claro cuando el material ya ha dejado de tener disolvente en sus poros. Su TGA se muestra en la Figura 4.17. Mostrando que a partir de 130°C su pérdida de masa no varía hasta aproximadamente los 400°C por lo cual, la activación de este material también se hizo a 130°C.

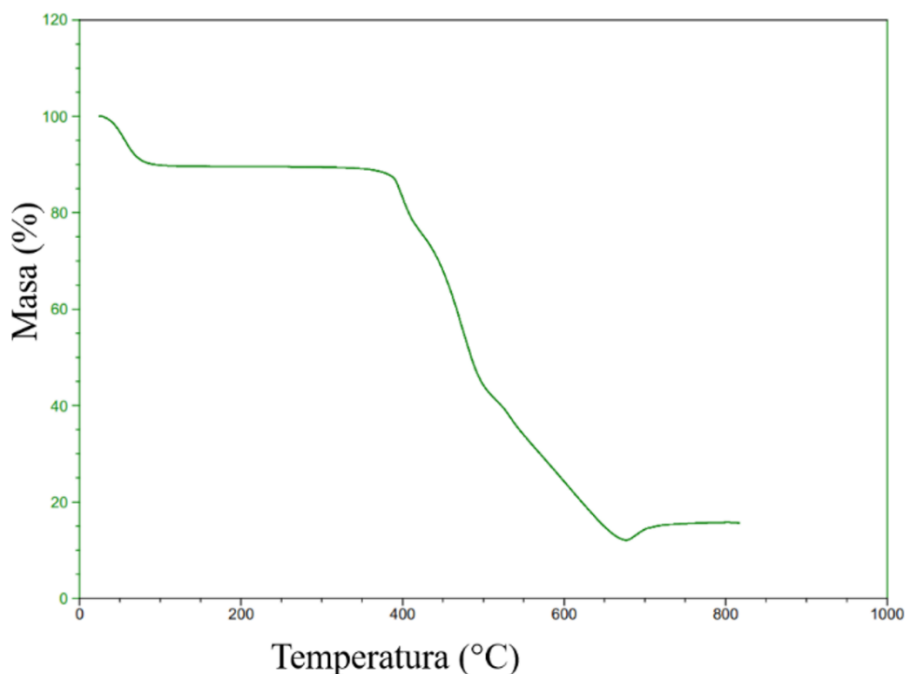


Figura 4.117. TGA de MUF-16.

4.2.3 Adsorción de SO₂

4.2.3.1 MUF-16 activada a 130°C

A continuación, en la Figura 4.18 se muestra la isoterma de adsorción de SO₂ del material MUF-16 a una temperatura de 25°C después de ser activado a 130°C. El valor máximo de adsorción fue de 2.4 mmol/g. Al igual que en el MUF-17, la mayor parte de la adsorción se llevó a cabo a presiones menores a 0.2 bar de presión, llegando a 2.23 mmol/g lo que la hace casi constante a partir de ahí traduciéndose en una saturación de las interacciones adsorbato-adsorbato muy temprana. La disponibilidad del área superficial del adsorbente. La captura disminuye por la cantidad disminuida de sitios de interacción del SO₂.

La isoterma de adsorción de SO₂ del MUF-16 muestra un ciclo de histéresis en 0.18 bar, característico de una adsorción por capas. Hay que recordar que de acuerdo con la caracterización estructural reportada por Telfer y Qazvini, el proceso de adsorción en los poros ocurre cuando el SO₂ empieza a difundir desde la superficie externa con signos de saturación.

Como los poros en esta estructura son un tanto más grandes que en el MUF-17 y los sitios con los que se pueden interaccionar son los hidrógenos no coordinados de la amina del H₂aiip junto con los oxígenos del dióxido de azufre por medio de la interacción O-S-O···H-C o más probablemente con los oxígenos de los grupos carboxilo no coordinados mediante la interacción: O-S-O···H-O-C y O-S···O=C como se muestra en la Figura 4.19 (a) para la molécula de CO₂.

Como se hizo con el MUF-17, se supondrá una cinética de adsorción similar que con el SO₂. Como todos los poros son idénticos, las interacciones entre el SO₂ y los sitios de adsorción siempre serán iguales. Dado que las moléculas de SO₂ también son capaces de interaccionar entre si una vez

dentro de los poros, esto explica por qué una vez llena la superficie más expuesta, la interacción entre las mismas moléculas de gas dentro de los poros es la que provoca esta histéresis en el proceso de adsorción como se puede ver en la Figura 4.19 (b) para el CO₂.

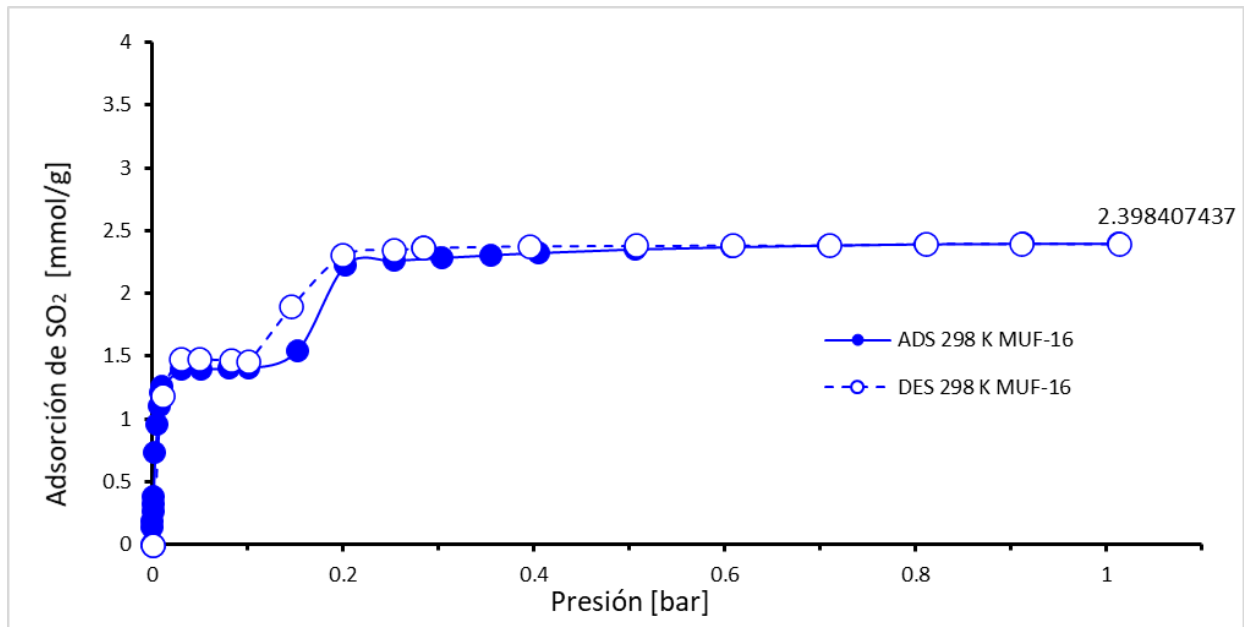


Figura 4.18. Isoterma de adsorción de SO₂ a 25°C en el MUF-16 activado a 130°C. Los círculos sólidos corresponden a la adsorción y los círculos cerrados a la desorción.

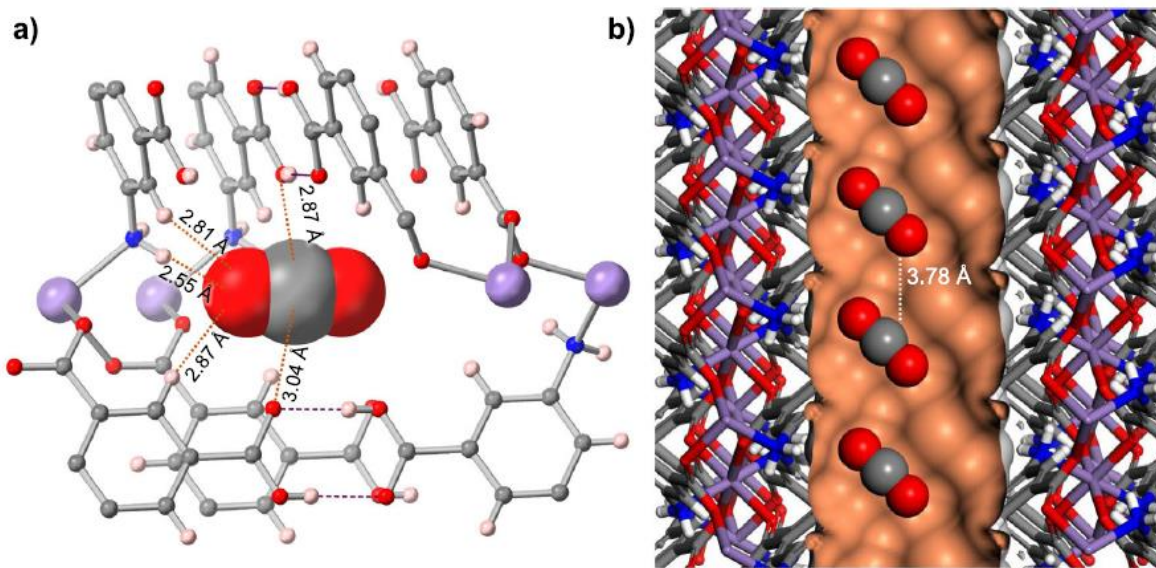


Figura 4.19. a) Interacción intermolecular de la molécula de CO₂ con los sitios del poro. b) interacción entre las mismas moléculas de CO₂ dentro del poro (Qazvini, Babarao, & Tefler, Selective capture of carbon dioxide from hydrocarbons using a metal-organic framework, 2021).

Similar a lo que se hizo con el MUF-17, se compararon los difractogramas y espectros FTIR antes y después del ciclo de adsorción y se ilustran en las Figura 4.20 y 4.21 respectivamente.

Para el MUF-16 también se comprueba entonces su estabilidad ante la adsorción-desorción de SO_2 ya que los picos de su patrón de difracción antes y después del experimento, se conservaron.

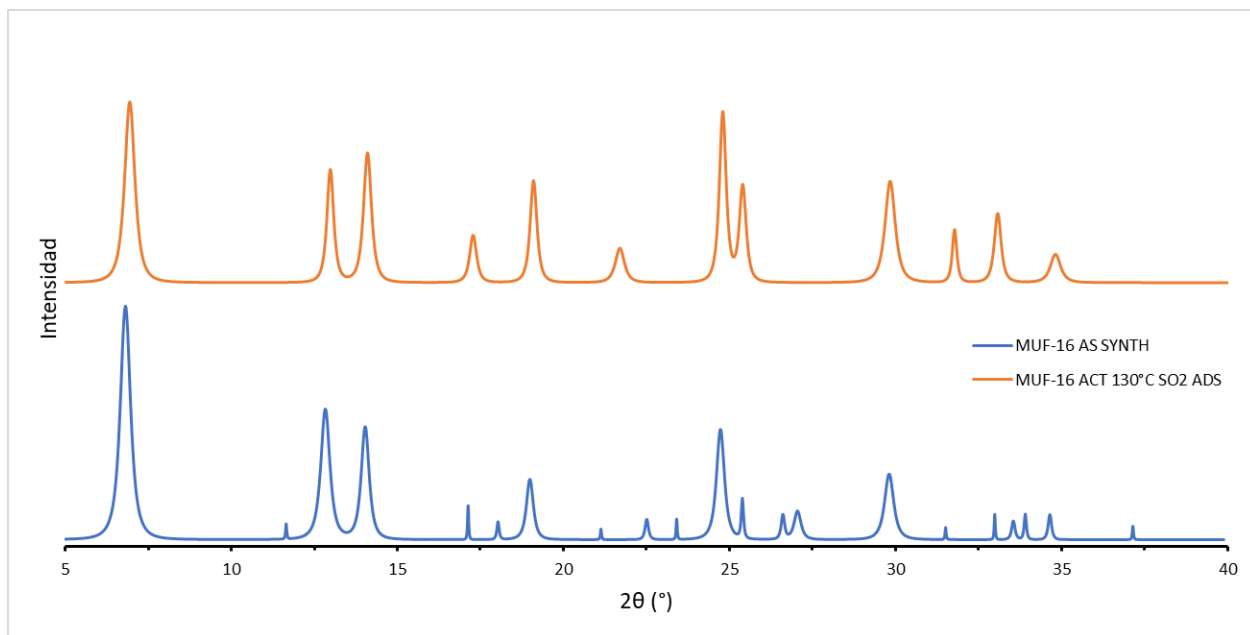


Figura 4.20. Comparación de difractogramas de MUF-16 recién sintetizado y después de un ciclo de sorción de SO_2 .

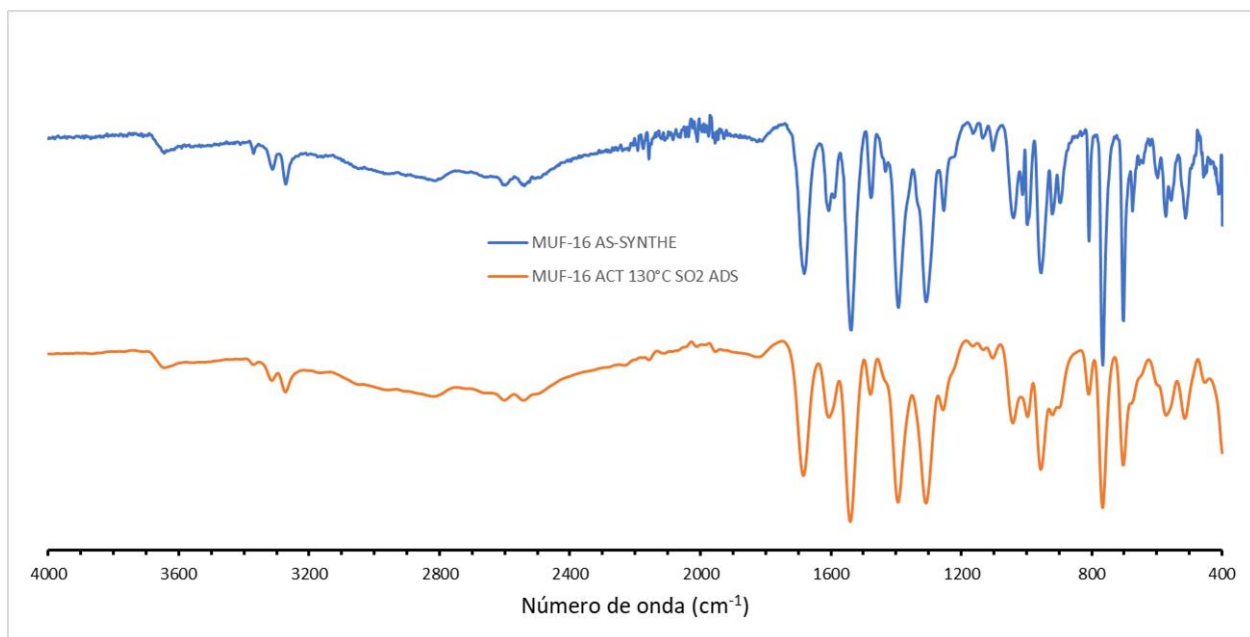


Figura 4.21. Comparación de espectros FTIR de MUF-16 recién sintetizado y después de un ciclo de sorción de SO_2 .

En las tablas 4.1 y 4.2 se encuentran algunas características reportadas de los materiales que son de ayuda para el siguiente análisis.

Tabla 4.1. Algunas propiedades del MUF-17 calculadas experimentalmente ya reportadas (Qazvini, Babarao, & Telfer, *Multipurpose Metal–Organic Framework for the Adsorption of Acetylene: Ethylene Purification and Carbon Dioxide Removal*, 2019).

Característica	Valor
Área superficial de BET (De la isoterma experimental de CO ₂ a 273 K)	247 m ² /g
Área superficial de BET (De la isoterma experimental de N ₂ a 77 K)	211 m ² /g
Diámetro de poro más grande	4.63 Å
Diámetro de poro más pequeño	3.15 Å

Tabla 4.2. Algunas propiedades del MUF-16 calculadas experimentalmente ya reportadas (Qazvini & Telfer, *MUF-16: A Robust Metal–Organic Framework for Pre- and Post-Combustion Carbon Dioxide Capture*, 2021).

Característica	Valor
Área superficial de BET (De la isoterma experimental de N ₂ a 77 K)	214 m ² /g
Volumen de poro (De la isoterma experimental de N ₂ a 77 K)	0.11 cm ³ /g

Las características principales de un material que son evaluables en su uso como adsorbente son: Su capacidad de adsorción, su selectividad hacia determinados adsorbatos, su facilidad de regeneración, su cinética de adsorción, la compatibilidad con la totalidad de los componentes de la corriente de adsorción, sus propiedades mecánicas y su costo.

En cuanto a la capacidad de adsorción de ambos materiales, el MUF-17 ha sido más efectivo que el MUF-16 para su adsorción de SO₂, mas no para su desorción.

La selectividad del SO₂ junto a otras moléculas no se ha medido en este trabajo, pero debido a que el MUF-16 presenta un ciclo de histéresis, resulta poco probable el pensar que, en presencia de otros gases al mismo tiempo, se pueda volver a formar esta segunda capa formada con el gas, como pasó con el SO₂ puro. Esto también se puede interpretar de la forma contraria, ya que si el MUF-16 es tan selectivo con la molécula de SO₂ como lo es con la de CO₂ en presencia de gases como el H₂ y el N₂ puede ser por la ocupación tan rápida que toma a 0.2 bar para formar la primera capa, dejando sin sitios disponibles a las otras moléculas para interaccionar con la superficie.

La facilidad de regeneración de ambos materiales es distinta. Aunque el MUF-17 tiene mayor adsorción, las interacciones son relativamente fuertes tal que, se debe aplicar energía extra para desorber el gas completamente. El MUF-16 por el otro lado, a pesar de la histéresis mostrada, la adsorción de la capa más superficial es muy fácil y mostró también que la desorción es completa sin necesidad de aplicar energía extra. Esto debido a que las interacciones no son tan fuertes como en el MUF-17 en parte por el tamaño más grande de poro.

La cinética de adsorción es similar en cuanto a interacciones puesto que ambos materiales están constituidos de los mismos componentes iniciales, dejando los sitios de interacción casi idénticos. Sin embargo, la gran diferencia radica en el volumen de poro que es mucho mayor en el MUF-16, que se traduce en su mayor facilidad de desorción.

La compatibilidad que tienen el MUF-16 y el MUF-17 con el SO₂ es similar también porque sus componentes son los mismos.

En cuanto a sus propiedades mecánicas, su estabilidad en ambos casos está ya reportada y está más que probada la robustez de ambos tanto al clima como al tiempo, temperatura y humedad. El MUF-17 incluso tiene agua en su estructura.

El costo de fabricación es idéntico en ambos casos, pero el energético varía dependiendo del método de síntesis. Por ejemplo, el MUF-17 necesita por lo menos 25 horas para ser sintetizado, mientras que el MUF-16 necesita mucho menos tiempo y el costo energético es mucho menos ya que no se usa la parrilla durante un tiempo prolongado para su fabricación.

En la Figura 4.22 se graficó la capacidad de adsorción de SO₂ de los MOFs reportados de la Tabla 2.1 contra su área superficial de BET con N₂ incluyendo el MUF-16 y el MUF-17 en verde y rojo respectivamente. Se puede apreciar que su capacidad de adsorción es de las más bajas pero es proporcional con su área superficial, es decir, su relación Adsorción/área superficial, tiene un valor de 11.7 para el MUF-16 y 14.9 para el MUF-17 comparado con el valor de 6.26 que tiene el MOF-177 que tiene el récord actual de adsorción de SO₂. En cuanto al MOF [Zn₂(L1)₂(bipy)] su valor es muy alto debido a que su superficie de BET medida con nitrógeno, es muy baja debido a su interacción con la superficie de esta red.

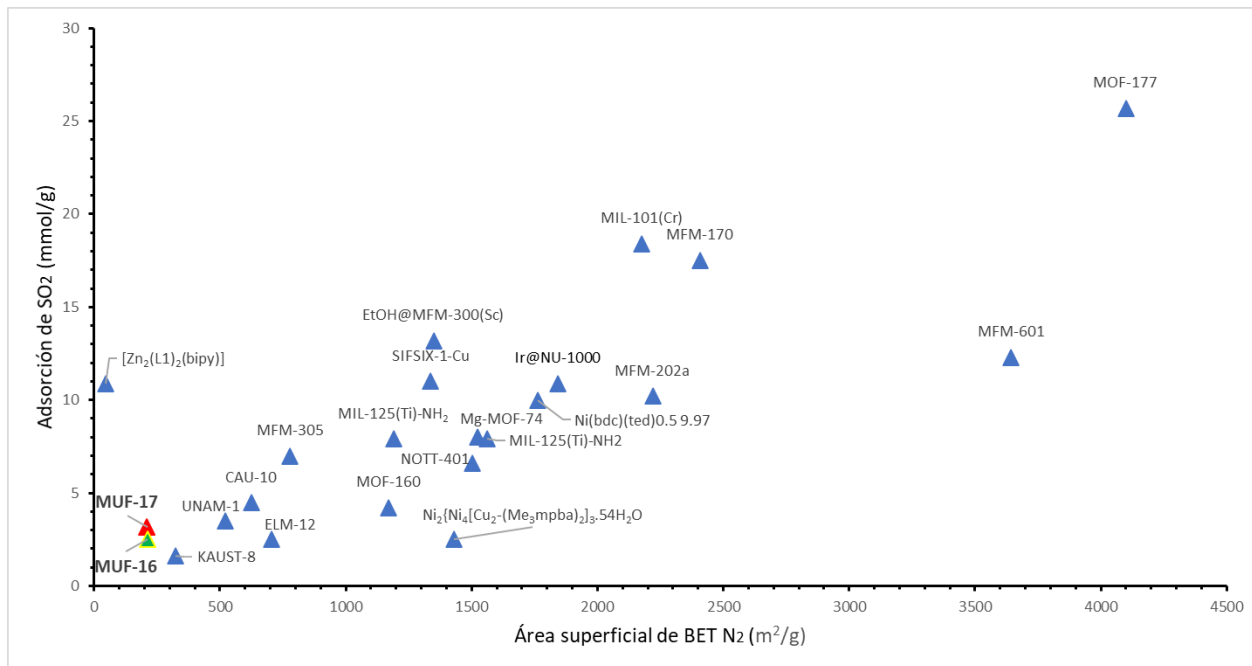


Figura 4.22. Gráfica comparativa de adsorción de SO₂ contra su área superficial de BET de MOFs reportados hasta ahora.

Capítulo 5.

Conclusiones

El objetivo de este trabajo fue determinar la capacidad de adsorción de SO_2 de las redes metal-orgánicas MUF-16 y MUF-17 por dos motivos principales: El SO_2 es un gas contaminante cuya exposición a bajas concentraciones es perjudicial para la salud y el panorama en el país, de acuerdo con el último reporte medio ambiental de la instancia responsable de su monitoreo, es malo y tiende a ser peor en cuanto a este contaminante. El otro motivo es que resulta interesante dado el bajo costo de producción, su bajo coste energético aunado a su alto porcentaje de rendimiento y robustez reportada, el comparar esta capacidad con los demás ya reportados y evaluar en algún momento un estudio de su viabilidad de aplicación a nivel industrial comparado con otras MOFs.

Se demostró que el MUF-17 adsorbe mayor cantidad de SO_2 (3.15 mmol/g) que de CO_2 (2.5 mmol/g) y C_2H_2 (3.02 mmol/g) bajo las mismas condiciones de presión y temperatura.

En cuanto al MUF-16, tuvo una taza de adsorción de 2.4 mmol/g de SO_2 , similar a su adsorción de CO_2 ya reportada (2.7 mmol/g) y menor a la del MUF-17 debido a los pocos sitios de interacción por su arreglo cristalino y el mayor tamaño de poro.

Se comprobó que ambos materiales MUF-17 y MUF-16 son robustos, ya que antes fueron reportados como estables a pruebas de adsorción de gases como el acetileno, etileno, dióxido de carbono y en el presente trabajo, a dióxido de azufre. Sin embargo, el MUF-17 no fue estable a una temperatura de 250°C usada para su activación debido a la eliminación de las moléculas de agua que formaban parte de su estructura, provocando el colapso de los poros.

Todas las interacciones del SO_2 en ambos materiales explican porque algunas de las moléculas de gas siguen adsorbidas en el material MUF-17 aún después del vacío aplicado en el proceso de desorción. Con más energía aplicada tal vez, como un aumento de temperatura, estas interacciones puede que se dan a la desorción. Pero el costo energético subiría.

Aunque los materiales tienen un área superficial bastante similar y su cinética de adsorción es también muy similar, el tamaño de poro juega un papel determinante en la capacidad de adsorción debido a los sitios disponibles de interacción que tienen las MOFs para las moléculas del adsorbente. La histéresis del MUF-16 se explica por la interacción entre las mismas moléculas del adsorbato una vez que los sitios disponibles en la superficie se agotan. No toda la superficie es capaz de interactuar con el SO_2 , por el contrario, aunque el tamaño de poro del MUF-17 es menor, esto ayuda a que las interacciones sean más fuertes y teniendo tantos sitios de interacción, la capacidad de adsorción aumenta.

Se demostró que la familia de MUFs es una excelente solución para la remediación del medio ambiente de SO_2 aunado a su ventaja económica y práctica.

Referencias

- Adams, F. W. (1933). Adsorption of Sulfur Dioxide in Water. *Ind. Eng. Chem*, 25, 424–428.
- AIDA. (2020). *¿Cómo afecta el metano nuestra salud?* Retrieved from <http://ow.ly/apsS50BRoIJ>
- Al-Harashsheh, M., R, S., & M, B. (2014). Sulfur Dioxide Removal using Natural Zeolitic Tuff. *Fuel Processing Technology*, 126, 249-258.
- Al-Harashsheh, M., Shawabkeh, R., & Batiha, M. (2014). Sulfur Dioxide Removal using Natural Zeolitic Tuff. *Fuel Processing Technology*, 126, 249-258.
- Amadeo, B., Robert, C., Rondeau, V., Mounouchy, M., Cordeau, L., Birembaux, X., . . . Raheison, C. (2015). Impact of close-proximity air pollution on lung function in schoolchildren in the French West Indies. *BMC Public Health*, 15(45). doi:<https://doi.org/10.1186/s12889-015-1382-5>
- Amoatey, P., Omidvarborna, H., Baawain, M. S., & Al-Mamun, A. (2019). Emissions and exposure assessments of SOX, NOX, PM10/2.5 and trace metals from oil industries: A review study (2000–2018). *Process Saf. Environ. Prot*, 123, 215–228.
- Atkins, S. (2010). *Inorganic Chemistry*. New York: W. H. Freeman and Company.
- ATSDR, A. f. (1998). *Toxicological profile for sulfur dioxide*. Atlanta, GA: U.S. Department of Health.
- Baerlocher, C., Meier, W. M., & Olson, D. H. (2001). *Atlas of zeolite framework types*. Amsterdam.
- Baird, T., Campbell, K. C., Holliman, P. J., Hoyle, R. W., Huxam, M., Stirling, D., . . . Morris, M. (1999). Cobalt-zinc oxide absorbents for low temperature gas desulfurisation. *J. Mater. Chem*, 9, 599-605.
- Baird, T., Campbell, K. C., Holliman, P. J., Hoyle, R., Stirling, D., & et-al. (1995). Mixed Co-Zn-Al oxides as absorbents for low temperature gas desulfurisation. *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, 91, 3219–3230.
- Barthomeuf, D. (1996). Basic Zeolites: Characterization and Uses in Adsorption and Catalysis. *Catal. Rev.: Sci. Eng*, 38, 521-612.
- Baxter, P. J., Baubron, J.-C., & Coutinho c, R. (1999). health hazards and disaster potential of ground gas emissions at Furnas volcano, Sao Miguel, Azores. *J. Volcanol. Geotherm. Res*, 92, 95-106.
- Berkenpas, M. B., Frey, H. C., Fry, J. J., Kalagnanam, J., & Rubin, E. (1999). , *Integrated Environmental Control Model: Technical Documentation*. Pittsburgh : Carnegie Mellon University.
- Bhuiyan, M. A., Khan, H. U., Zaman, K., & Hishan, S. S. (2018). Measuring the impact of global tropospheric ozone, carbon dioxide and sulfur dioxide concentrations on biodiversity loss. *Environ. Res*, 160, 398 - 411.
- Bolufer, P. (2014, December 22). *MOF, el polímero espumoso con nanoporos*. Retrieved from Interempresas.net: <https://www.interempresas.net/Quimica/Articulos/130958-MOF-el-polimero-espumoso-con-nanoporos.html>
- Caskey, R., & Matzger, J. (2009). Selected Applications of Metal-Organic Frameworks in Sustainable Energy Technologies. *Material Matters*, 4(4), 111.
- CEMBUREAU. (1999). *Best Available Techniques for the Cement Industry*.

- CeMCAQ. (2017). *Centro de Monitoreo de la Calidad del Aire del Estado de Querétaro*. Retrieved from Dióxido de Azufre: <http://www.cemcaq.mx/contaminacion/bioxido-de-azufre-so2>
- Charlson, R. J., Lovelock, J. E., Andreae, M. O., & Warren, S. G. (1987). Ocean phytoplankton, atmospheric sulfur cloud albedo and climate. *Nature*, *326*, 655 - 661.
- Chen, X., Shen, B., Sun, H., & Zhan, G. (2018). Ion-exchange modified zeolites X for selective adsorption desulfurization from Claus tail gas: Experimental and computational investigations. *Microporous Mesoporous Mater*, *261*, 227–236.
- Conagua. (2017). *Reporte del Clima en México. Reporte Anual*. México: Conoagua.
- Dales, R., Chen, L., Frescura, A., Liu, L., & Villeneuve, P. (2009, August). Acute effects of outdoor air pollution on forced expiratory volume in 1 s: a panel study of schoolchildren with asthma. *Eur Respir J*, *34*(2), 316-23. doi:10.1183/09031936.00138908. Epub 2009 Feb 27. PMID: 19251781.
- Davis, M., & Lobo, R. (1992). Zeolite and molecular sieve synthesis. *Chemistry of Materials*, *4*, 756 - 768.
- ECHA. (2020, December). *Sulphur dioxide*. Retrieved from ECHA, European Chemicals Agency: <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.028.359>
- Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Watcher, J., O'Keefe, M., & Yaghi, O. (2002). Systematic design of pore size functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage. *Science*, *295*, 469-472.
- FACAAQ. (1987). *Review of National Ambient Air*. Ottawa: Ottawa: Environment Canada.
- GAW. (2020). *World Meteorological Organization*. Retrieved from Global Atmosphere Watch Programme (GAW): <https://community.wmo.int/activity-areas/gaw>
- Glomb, S., Woschko, D., Makhloufi, G., & Janiak, C. (2017). Metal-Organic Frameworks with Internal Urea-Functionalized Dicarboxylate Linkers for SO₂ and NH₃ Adsorption. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, *9*, 37419–37434.
- Hansell, A., & Oppenheimer, C. (2004). Health hazards from volcanic gases: a systematic literature review. *Arch. Environ. Health*, *59*, 628 - 639.
- Hernandez, L., Probst, A., Probst, J. L., & Ulrich, E. (2003). Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination. *Sci. Total Environ*, *312*, 195–219.
- Hernández-Maldonado, A. J., Yang, R. T., & et-al. (2003). Partially calcined gismondine type silicoaluminophosphate SAPO-43: isopropylamine elimination and separation of carbon dioxide, hydrogen sulfide, and water. *Langmuir*, *19*, 2193 - 2200.
- Hikita, H., Asai, S., & Tsuji, T. (1977). Adsorption of sulfur dioxide into aqueous sodium hydroxide and sodium sulfite solutions. *AIChE J*, *23*, 538 - 544.
- Huang, K., Feng, X., Zhang, X.-M., Wu, Y.-T., & Hu, X.-B. (2016). The ionic liquid-mediated Claus reaction: a highly efficient capture and conversion of hydrogen sulfide. *Green Chem*, *18*, 1859-1863.
- Hutson, N. D., Reisner, B. A., Yang, R. T., & Toby, B. H. (2000). Silver Ion-Exchanged Zeolites Y, X, and low-silica X: observations of thermally induced cation/cluster migration and the resulting effects on the equilibrium. *Chem. Mater*, *12*, 3020–3031.
- Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, C. G. (2020, Abril). *Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático*. Retrieved from Contaminación y Salud Ambiental: <https://www.gob.mx/inecc/acciones-y-programas/contaminacion-y-salud-ambiental>

- INyDES. (2019). *Consultoría en Soluciones Ambientales y Forestales*. Retrieved from Noticias: <https://inydes.com/index.php/noticias/blog/>
- Islamoglu, T., Chen, Z., Wasson, M., Buru, C., K. K., Afrin, U., . . . Farha, O. (2020). Metal-Organic Frameworks against Toxic Chemicals. *Chemical Reviews*, 120(16), 813-8160.
- Jiang, H., & Xu, Q. (2013). Nanoporous materials: Synthesis and applications. *CRC Press*, 71-97.
- Karatepe, N., Orbak, Í., Yavuz, R., & e Özyug˘uran, A. (2008). Sulfur dioxide adsorption by activated carbons having different textural and chemical properties. *Fuel*, 87, 3207–3215.
- Kasting, J. F., Zahnle, K. J., & Pinto, J. (1989). Sulfur, ultraviolet radiation, and the early evolution of. *Origins Life Evol. Biospheres*, 19, 95 - 108.
- Khokarale, S. G., & Mikkola, J.-P. (2018). The reaction of 1,8diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) with carbon dioxide. *RSC Adv*, 8, 18531.
- Li, C., Lu, D., & Wu, C. (2018). The role of cations in the interactions between anionic N-heterocycles and SO₂. *Sci. Rep*, 8, 7284.
- Li, J., Kang, Y., Li, B., Wang, X., & Li, D. (2018). PEG-Linked Functionalized Dicationic Ionic Liquids for Highly Efficient SO₂ Capture through Physical Absorption. *Energy Fuels*, 32, 12703–12710.
- Maddox, R. N., Mains, G. J., & Rahman, M. A. (1987). Reactions of carbon dioxide and hydrogen sulfide with some alkanolamines. *Ind. Eng. Chem. Res*, 26, 27-31.
- Martínez-Ahumada, E., Alfredo, L. O., Jancik, V., Sánchez-Bautista, J., Martis, V., Williams, D., & Ibarra, I. (2020). MOF Materials for the Capture of Highly Toxic H₂S and SO₂. *Organometallics*, 39(7), 883-915.
- Martínez-Ahumada, E., López-Olvera, A., Jancik, V., Sánchez-Bautista, J. E., González-Zamora, E., Martis, V., . . . Ibarra, I. (2020). MOF Materials for the Captura of Highly Toxic H₂S and SO₂. *Organometallics*, 39(7), 883-915.
- Matooane, M., & Diab, R. (2003). Health Risk Assessment for Sulfur Dioxide Pollution in South Durban, South Africa. *Arch. Environ. Health*, 58, 763–770.
- Meek, S., Greathouse, J., & Allendorf, M. D. (2011). Metal-organic frameworks: a rapidly growing class of versatile nanoporous materials. *Adv. Mater*, 23, 249-267.
- Menz, F. C., & Seip, H. M. (2004). Acid rain in Europe and the United States: an update. *Environ. Sci. Policy*, 7, 253–265.
- Mok, Y. S., & Lee, H.-J. (2006). Removal of sulfur dioxide and nitrogen oxides by using ozone injection and absorption-reduction technique. *Fuel Process. Technol*, 87, 591-597.
- NASA. (2018). *Greenland Ice Sheet Today*. Retrieved from NASA: <http://nsidc.org/>
- O'Connor, G., Neas, L., Vaughn, B., Kattan, M., Mitchell, H., Crain, E., . . . Lippmann, M. (2008, May). Acute respiratory health effects of air pollution on children with asthma in US inner cities. *J Allergy Clin Immunol*, 121(5), 1133-1139. doi:10.1016/j.jaci.2008.02.020. Epub 2008 Apr 11. PMID: 18405952.
- Omid, T. Q., & Shane, G. (2020). A robust metal–organic framework for postcombustion carbon dioxide capture. *Journal of Materials Chemistry A*, 8, 12028-12034.
- Omid, T. Q., & Shane, G. T. (2021). MUF-16: A Robust Metal–Organic Framework for Pre- and Post-Combustion Carbon Dioxide Capture. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(10), 12141-12148. doi:10.1021/acsami.1c01156
- Omid, T. Q., Ravichandar, B., & Shane, G. T. (2019). Multipurpose Metal–Organic Framework for the Adsorption of Acetylene: Ethylene Purification and Carbon Dioxide Removal. *Chem. Mater*, 31, 4919-4926.

- OMM. (2019). *Organización Meteorológica Mundial*. Retrieved from What are the sources of air pollution?: <https://public.wmo.int/es/files/air-pollution-infographics-english-4-1200px.jpg>
- OMM. (2020, November 23). *Comunicados de prensa - Organización Meteorológica Mundial*. Retrieved from Las concentraciones de dióxido de carbono siguen en niveles récord a pesar de las medidas de confinamiento debidas a la COVID-19: <https://public.wmo.int/es/media/comunicados-de-prensa/las-concentraciones-de-di%C3%B3xido-de-carbono-siguen-en-niveles-r%C3%A9cord-pesar>
- OMM. (2020). *Medio Ambiente*. Organización Meteorológica Mundial.
- OMS. (2005). *World Health Organization*. Retrieved from WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide : global update 2005 : summary of risk assessment: <http://apps.who.int/iris/handle/10665/69477>
- OMS. (2018, May 2). *Calidad del aire y salud*. Retrieved from Calidad del aire y salud: [https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health#:~:text=Di%C3%B3xido%20de%20azufre%20\(SO2\),-Valores%20fijados%20en&text=La%20concentraci%C3%B3n%20de%20SO2,de%20tan%20solo%2010%20minutos](https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health#:~:text=Di%C3%B3xido%20de%20azufre%20(SO2),-Valores%20fijados%20en&text=La%20concentraci%C3%B3n%20de%20SO2,de%20tan%20solo%2010%20minutos).
- OPS. (2013, October 17). *Organización Panamericana de la Salud*. Retrieved from La contaminación del aire es una de las principales causas ambientales de muerte por cáncer: https://www3.paho.org/hq/index.php?option=com_content&view=article&id=9089:2013-outdoor-air-pollution-leading-environmental-cause-cancer-deaths&Itemid=135&lang=es
- Park, K., Ni, Z., Côté, A., Choi, J., Huang, R., Uribe-Romo, F., . . . O.M, Y. (2006). Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America*, 113, 10186-10191.
- PEMEX. (2012). *Infraestructura*. Retrieved from Petróleos Mexicanos: <https://www.pemex.com/nuestro-negocio/infraestructura/Paginas/default.aspx>
- Perea-Cachero, A. (2011). *Síntesis y caracterización de MOFs (compuestos organometálicos porosos)*. Universidad Zaragoza - Escuela de Ingeniería y Arquitectura.
- Perkins, S. (2016). *The Health Risks of Sulfur Dioxide in Dried Fruits*. Retrieved from healthyeating.sfgate.com/health-risks-sulfur-dioxide-dried-fruits-3921.html
- Phan, A., Doonan, C., Uribe-Romo, F., Knobler, C., O’Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2009). Synthesis, structure and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks. *Acc. Chem. Res*, 43, 58-67.
- Phan, A., Doonan, C., Uribe-Romo, F., Knobler, C., O’Keeffe, M., & O.M, Y. (2010). Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks. *Accounts of chemical research*, 43, 48-67.
- Qazvini, O. T., & Telfer, S. (2021). MUF-16: A Robust Metal–Organic Framework for Pre- and Post-Combustion Carbon Dioxide Capture. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(10), 12141-12148. doi:10.1021/acsami.1c01156
- Qazvini, O. T., Babarao, R., & Telfer, S. (2021). Selective capture of carbon dioxide from hydrocarbons using a metal-organic framework. *Nature communications*, 12(197).
- Qazvini, O., & Telfer, S. (2020). A robust metal–organic framework for postcombustion carbon dioxide capture. *Journal of Materials Chemistry A*, 8, 12028-12034.
- Qazvini, O., Babarao, R., & Telfer, S. (2019). Multipurpose Metal–Organic Framework for the Adsorption of Acetylene: Ethylene Purification and Carbon Dioxide Removal. *Chem. Mater*, 31, 4919-4926.

- Qian, Y., Behrens, P., Tukker, A., Rodrigues, J. F., Li, P., & Li, L. (2019). Environmental responsibility for sulfur dioxide emissions and associated biodiversity loss across Chinese provinces. *Environ. Pollut*, 245, 898 - 908.
- R.J, W., Budarin, V., Luque, R., Clark, J., & Macquarrie, D. (2009). Tuneable porous carbonaceous materials from renewable resources. *Chem Soc Rev*, 38(12), 3401-18. doi:10.1039/b822668g
- Rochelle, G. T. (2009). Amine Scrubbing for CO₂ Capture. *Science*, 325, 1652–1654.
- Rodríguez-Reinoso, F., Molina.-Sabio, M., & Muñecas, M. (1992). Effect of microporosity and oxygen surface groups of activated carbon in the adsorption of molecules of different polarity. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(6), 2707–2713. doi:10.1021/j100185a056
- Romero-Hermida, M. (2012). *Efecto de la composición de los gases de combustión en la captura de CO₂ por nanotubos de carbono: Un estudio de simulación*. Sevilla: Universidad de Sevilla.
- Ros, A., Montes-Moran, M. A., Fuente, E., Nevskai, D. M., & Martin, M. J. (2006). Dried Sludges and Sludge-Based Chars for H₂S Removal at Low Temperature: Influence of Sewage Sludge Characteristics. *Environ. Sci. Technol*, 40, 302-309.
- Ruiz-Blázquez, P. (2018). *Síntesis y caracterización de redes meta-orgánicas del tipo UiO-66 y UiO-67 intercambiadas con titanio y sus derivados de carbono*. Universitat de les Illes Balears.
- Saccoccia, B., Waggoner, n. W., Cho, K., Lee, S., Hong, D., Alisha, M., . . . Humphrey, S. M. (2015). Separation of p-Divinylbenzene by Selective Room-Temperature Adsorption Inside Mg-CUK-1 Prepared by Aqueous Microwave Synthesis. *Angew. Chem., Int. Ed*, 54, 5394.
- Sassi, M., & Gupta, A. K. (2008). Sulfur Recovery from Acid Gas Using the Claus Process and High Temperature Air Combustion (HiTAC) Technology. *Am. J. Environ. Sci*, 4, 502–511.
- Schwartz, J., & Dockery, D. W. (1992). Increased Mortality in Philadelphia Associated with Daily Air Pollution Concentrations. *Am. Rev. Respir. Dis*, 145, 600–604.
- SEMARNAT. (2008). *Informe de la Situación del Mecio Ambiente en México*. Ciudad de México: Sistema Nacional de Información Ambiental y de Recursos Naturales. Retrieved from Informe de la Situación del Medio Ambiente en México.
- SEMARNAT. (2019). *Consulta Temática*. Retrieved from Concentraciones promedio de dióxido de azufre: http://dgeiawf.semarnat.gob.mx:8080/ibi_apps/WFServlet?IBIF_ex=D3_AIRE01_18&IBIC_user=dgeia_mce&IBIC_pass=dgeia_mce&NOMBREANIO=*
- SEMARNAT. (2019, May 14). *Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (RETC)*. Retrieved from Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (RETC): <https://www.gob.mx/semarnat/acciones-y-programas/registro-de-emisiones-y-transferencia-de-contaminantes-retc>
- SEMARNAT. (2019, Septiembre). *Secretaría del Medio Ambiente*. Retrieved from Consulta temática: http://dgeiawf.semarnat.gob.mx:8080/ibi_apps/WFServlet?IBIF_ex=D3_R_AIRE01_01&IBIC_user=dgeia_mce&IBIC_pass=dgeia_mce#:~:text=SEMARNAT&text=El%20di%C3%B3xido%20de%20azufre%20es,importantes%20de%20las%20part%C3%ADculas%20secundarias.

- SEMARNAT. (2020). *Informe del Medio Ambiente en México*. Ciudad de México: SEMARNAT.
- Shah, M. S., Tsapatsis, M., & Siepmann, J. I. (2017). Hydrogen Sulfide Capture: From Absorption in Polar Liquids to Oxide, Zeolite, and Metal-Organic Framework Adsorbents and Membranes. *Chem. Rev.*, *117*, 9755–9803.
- Sigma-Aldrich. (2021). *5-Aminoisophthalic acid*. Retrieved from Millipore Sigma: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/186279?lang=es®ion=MX>
- Sigma-Aldrich. (2021). *Cobalt(II) acetate tetrahydrate*. Retrieved from Millipore Sigma: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigald/208396?lang=es®ion=MX>
- SIINEM. (2019, March 22). *SEMARNAT*. Retrieved from Inventario Nacional de Emisiones de Contaminantes Criterio INEM: <https://www.gob.mx/semarnat/acciones-y-programas/inventario-nacional-de-emisiones-de-contaminantes-criterio-inem>
- Sing, K. (1982). Reporting Physisorption data for gas/solid systems. *Pergamon Press*, 2203-2218.
- Singh, A., & Agrawal, M. (2008). Acid rain and its ecological consequences. *J. Environ. Biol*, *29*, 15-24.
- SMS. (2021). *DVS Advantage*. Retrieved from Surface Measurement Systems World Leader in Sorption Science: surfacemeasurementsystems.com/dvs-advantage-2/
- Sotirchos, S. V., & Smith, A. R. (2004). Performance of Porous CaO Obtained from the Decomposition of Calcium-Enriched Bio-Oil as Sorbent for SO₂ and H₂S Removal. *Ind. Eng. Chem. Res*, *43*, 1340.
- Speck, S. (2013). Carbon taxation: two decades of experience and future prospects. *Carbon Manage*, *4*, 171–183.
- ToxFAQs, D. d. (2002, April). *Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades*. Retrieved from ToxFAQs™ - Óxidos de nitrógeno (monóxido de nitrógeno, dióxido de nitrógeno, etc.) (Nitrogen Oxides): https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts175.pdf
- Vágó, A., Petho, D. R., Horváth, G., Tóth, I., & Oláh, K. (2011). Removal of Hydrogen Sulfide from Natural Gas, A Motor Vehicle. *Fuel. Hung. J. Ind. Chem*, *39*, 283.
- Vicente-Ferrer, R. (2010). *Eliminación de NO_x y SO₂ mediante materiales zeolíticos preparados a partir de cenizas volantes*. Universidad de Zaragoza - Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial.
- Wang, J., Yang, C., Zhao, Y.-R., Fan, H.-L., Wang, Z.-D., Shangguan, J., & Mi, J. (2017). Synthesis of Porous Cobalt Oxide and Its Performance for H₂S Removal at Room Temperature. *Ind. Eng. Chem. Res*, *56*, 12621–12629.
- Westmoreland, P. R., & Harrison, D. P. (1976). Evaluation of candidate solids for high-temperature desulfurization of low-Btu gases. *Environ. Sci. Technol*, *10*, 659–661.
- Xia, L., Cui, Q., Suo, X., Li, Y., Cui, X., Yang, Q., . . . Xing, H. (2018). Efficient, Selective, and Reversible SO₂ Capture with Highly Crosslinked Ionic Microgels via a Selective Swelling Mechanism. *Adv. Funct. Mater.*, *28*.
- Yaghi, O., Li, G., & Li, H. (1995). Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework. *Nature*, *378*, 703-706.
- Yaghi, O., O’Keeffe, M., Ockwig, N., Chae, H., Eddaoudi, M., & Kim, J. (2003). Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, *423*, 705-714.
- Yu, K., Kiesling, K., & Schmidt, J. R. (2012). Trace Flue Gas Contaminants Poison Coordinatively Unsaturated Metal-Organic Frameworks; Implications for CO₂ Adsorption and Separation. *J. Phys. Chem C*, *116*, 20480–20488.

- Yumura, M., & Furimsky, E. (1985). Comparison of CaO, ZnO, and Fe₂O₃ As H₂S Adsorbents at High Temperatures. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev*, 24, 1165-1168.
- Zárate, J. A., Sánchez-González, E., Jurado-Vázquez, T., Gutiérrez-Alejandre, A., González-Zamora, E., Castillo, I., . . . Ibarra, I. A. (2019). Outstanding Reversible H₂S Capture by an Al(III)-Based MOF. *Chem. Commun*, 5, 3049–3052.
- Zhang, L., Xiao, L., Zhang, Y., France, L. J., Yu, Y., Long, J., . . . Li, X. (2018). Synthesis of Ionic Liquid-SBA-15 Composite Materials and Their Application for SO₂ Capture from Flue Gas. *Energy Fuels*, 20, 16704–16711.
- Zhang, M., Chen, Y., Bosch, M., Gentle, T., Wang, K., Feng, D., . . . Zhou, H. (2014). Symmetry-Guided Synthesis of Highly Porous Metal–Organic Frameworks with Fluorite Topology. *Angew Chem Int*, 53(3), 815-8.
- Zhang, Q., Hou, Y., Ren, S., Zhang, K., & Wu, W. (2019). Efficient Regeneration of SO₂-Absorbend Functional Ionic Liquids with H₂S via the Liquid-Phase Claus Reaction. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 7, 10931–10936.
- Zhao, Y., Song, Z., Li, X., Sun, Q., Cheng, N., Lawes, S., & Sun, X. (2015). Metal organic frameworks for energy storage and conversion. *Energy Storage Materials*, 2, 35-62.
- Zimmermann, N. E., & Haranczyk, M. (2016). History and utility of zeolite framework-type discovery from a data-science perspective. *Cryst. Growth Des*, 16, 3043–3048.