

MATERIALES ORGANOMETÁLICOS POROSOS: JAULAS PARA CONTAMINANTES

POROUS ORGANOMETALLIC MATERIALS: CAGES FOR POLLUTANTS

Erick Ramírez Zenteno*
María de la Paz Elizalde González

ISSN 2448-5829

Año 10, No. 30, 2024, pp. 13 - 20

RD-ICUAP

<https://orcid.org/0000-0003-2424-4950>
<https://orcid.org/0000-0001-6339-2679>

Año 10 No. 30
Recibido: 29/febrero/2024
Aprobado: 15/mayo/2024
Publicado: 10/septiembre/2024

Centro de Química, Instituto de Ciencias,
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla,
Ciudad Universitaria, Edif. IC7, Puebla, Pue. 72570, México
Correo: erick.ramirez@correo.buap.mx;
maría.elizalde@correo.buap.mx

Resumen

Nuestra sociedad genera cada vez más desechos que son liberados al medio ambiente, por lo que debemos desarrollar procesos sustentables. Los materiales porosos se encuentran en una gran variedad de aplicaciones en la industria y en muchos productos de uso cotidiano. Su capacidad para eliminar contaminantes los hace muy valiosos para procesos de purificación de agua y gases. Históricamente, se han utilizado carbones activados y zeolitas para estos procesos, sin embargo, en años recientes, sobre todo desde inicios del siglo XXI, una nueva clase de materiales sintéticos porosos ha llamado la atención de la comunidad científica a nivel mundial. Dentro de estos nuevos materiales, los zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) han destacado por su alta porosidad y estabilidad. En esta investigación realizaremos una revisión minuciosa acerca de su composición y propiedades, así como de algunas posibilidades para esta nueva generación de materiales. La mayoría de ellas implican cuidados al medio ambiente.

Palabras clave: ZIFs, contaminantes emergentes, polímeros de coordinación, adsorbentes.

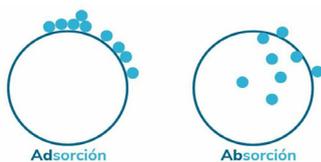
Abstract

Our society generates more and more waste that is released into the environment; hence, we must develop new sustainable processes. Porous materials are found in a wide variety of industrial applications and in everyday products. Their ability to remove pollutants makes them valuable for the purification processes of gases and water. Historically, activated carbons and zeolites have been used for such purposes; however, in recent years, since the beginning of the XXI century, a new class of porous synthetic materials has attracted the attention of the scientific community worldwide. Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) are outstanding among these new materials due to their high porosity and stability. In this paper, we will briefly review their composition and properties, as well as some potential applications for this new generation of materials. We will see how most of them are related to caring for the environment.

Keywords: ZIFs, emerging contaminants, coordination polymers, adsorbents.

1. Introducción

El desarrollo de nuevos materiales es un proceso continuo del cual depende en gran medida el avance de la tecnología. Sin embargo, el desarrollo a veces se ve interrumpido porque no encuentra aplicaciones o por el surgimiento de otros materiales con mejores propiedades. Los materiales porosos han causado fascinación a los químicos desde hace siglos y se siguen realizando esfuerzos por desarrollarlos. El caso de las *Estructuras Zeolíticas de Imidazolato* (o ZIFs del inglés *Zeolitic Imidazole Frameworks*) es muy interesante y para poder analizarlo primero trataremos de entender lo que es un material poroso. Un material poroso es un sólido (la mayoría de las veces) que presenta espacios *vacíos*, los cuales pueden ser *llenados* con un fluido, ya sea un gas o un líquido. Los materiales porosos se caracterizan por una elevada magnitud de superficie que puede llegar a superar los 1600 m² por cada gramo. Lo anterior equivale a la superficie de media cancha de fútbol soccer de 50x32 metros presente en un gramo de material. Su interés se debe a su capacidad de adsorción, la cual no debe confundirse con la *absorción* (véase la **Figura 1**). La *adsorción* es un fenómeno que se lleva a cabo en la superficie de un material donde las moléculas se concentran. Por ejemplo, un gas que condensa sobre la superficie de un sólido, mientras que la *absorción* es un proceso que se da al interior de una sustancia (en el volumen); por ejemplo, cuando un gas se disuelve en un líquido (Brown et al., 2004).



Diferencia entre Adsorción y Absorción

Figura 1. Diferencia entre adsorción y absorción. Imagen tomada de: <https://www.carbotecnia.info/aprendizaje/tratamiento-de-agua/diferencia-entre-absorcion-y-adsorcion/> Elaboración propia.

La capacidad de adsorción de un material poroso (llamado *adsorbente*) depende de muchos factores. Entre los principales está la naturaleza química del propio

material y el *adsorbible* (sustancia que se pretende adsorber). Cuando se desarrollan estos materiales se busca que exista una buena interacción entre ellos. El tamaño de las partículas del material también es muy importante, siempre que las partículas sean más pequeñas el área superficial será mayor.

2. Materiales adsorbentes más conocidos y sus usos

Los materiales porosos han sido conocidos desde tiempos muy antiguos, el caso más notable son las zeolitas, que son minerales formados principalmente por los elementos: *silicio*, *oxígeno* y *aluminio*. El nombre zeolita viene del griego *zeo* que significa "hervir" y *líthos* que significa "piedra" y fue acuñado por primera vez por el mineralógico sueco Axel F. Cronstedt en 1756 (Environmental Protection Agency, 1999). El observó que al calentar una piedra conocida como *estilbita* (del grupo de las zeolitas) se liberaban grandes cantidades de vapor. Las zeolitas (**Figura 2**) se utilizan en la clarificación de aceites comestibles, eliminación de contaminantes del aire y del agua, de desechos radiactivos, como desecantes y fertilizantes de lento desprendimiento, para craqueo catalítico, etc. Como son minerales que se encuentran de forma natural en la corteza terrestre, suelen ser económicamente accesibles. Lo anterior no es obstáculo para que se produzcan zeolitas sintéticas para aplicaciones específicas y se sintetizan a escala comercial desde 1956, cuando se obtuvieron por primera vez. Según el sitio web *Yahoo!finance* el mercado global de zeolitas sintéticas fue de más de 5 mil millones de dólares en 2022 impulsado principalmente por su uso en detergentes. Tienen la capacidad de reducir la dureza del agua atrapando iones como el ion Ca^{2+} mejorando la producción de espuma.

Otro tipo de material poroso que es más familiar para la mayoría de la población, es el carbón activado, el cual es el producto comercial más utilizado cuando se requiere un sólido poroso (**Figura 2**). Su uso está muy extendido, por ejemplo: en plantas purificadoras de agua, tratamiento para intoxicaciones, refinado del azúcar, decoloración de aceites, en procesos de

desodorización, entre otros. El carbón activado puede ser obtenido de desechos orgánicos (desechos de comida, plantas, árboles y principalmente cáscaras de coco), así que es considerado como un material sustentable debido a su origen. También existen otros adsorbentes constituidos por el elemento carbono, tales como: grafeno, nanotubos de carbono y biocarbón (Sabzehmeidani et al., 2021). El sitio web *Yahoo!finance* menciona que el mercado global del carbón activado superó los 3 mil millones de dólares en 2023 y que es utilizado principalmente en el tratamiento de agua.



Figura 2. Carbón activado obtenido de hueso de aguacate (izquierda). Zeolita natural clinoptilolita (derecha). Elaboración propia.

ion puede ser un átomo o una molécula con carga). En la Figura 3 se representa de manera simplificada la *topología* de la zeolita conocida como sodalita. En sus vértices se ubican átomos de *silicio unidos* por átomos de *oxígeno*. La Figura 3 también muestra un diagrama del más estudiado de los ZIFs, el llamado ZIF-8. El diagrama fue generado mediante el programa *Mercury* que permite visualizar estructuras cristalinas. Como se muestra, la similitud se da porque forman el mismo tipo de *jaula*, con el mismo número y tipo de ciclos.

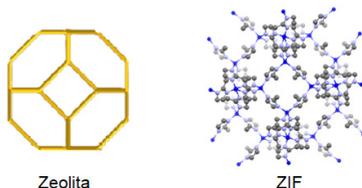


Figura 3. Representación simplificada de una zeolita con topología de sodalita. Imagen tomada de <http://www.iza-structure.org/databases/> y diagrama Mercury del ZIF-8. Código de color: gris - carbón; azul marino -zinc; azul cielo-nitrógeno. Elaboración propia.

3. ZIFs y sus propiedades

Los ZIFs son materiales porosos sintéticos descubiertos recientemente y son un subgrupo de las sustancias conocidas como *Estructuras Metal-orgánicas* (en inglés *Metal Organic Frameworks* o *MOFs*). El término MOF fue acuñado por primera vez por Yagui en 1995, aunque, el primer registro de un compuesto de este tipo data de 1965. Lo que caracteriza a los ZIFs es que sus estructuras son similares a las de las zeolitas (véase la comparación en la Figura 3). Los MOFs y ZIFs están compuestos, por una parte, orgánica conocida como *ligante* (molécula que contiene principalmente los elementos: *carbono, nitrógeno, hidrógeno y oxígeno*) y un átomo metálico (frecuentemente zinc). Ambos componentes se unen para dar origen a una red que puede extenderse a lo largo de una, dos o tres dimensiones, formando respectivamente fibras, láminas o jaulas. Los ZIFs forman estructuras tridimensionales que dan origen a pequeñas *jaulas* de diferentes tamaños y formas, las cuales proporcionan espacios vacíos (Yaghi et al., 2019). Estos espacios pueden ser ocupados por moléculas o *iones* (un

En los ZIFs se pueden controlar ciertas propiedades haciendo una selección correcta de los materiales de partida, algo que es más difícil de lograr con arcillas y carbones. Por ejemplo, podemos cambiar el *ion metálico* o seleccionar *ligantes* de diferente tamaño para obtener un producto con poros más grandes o pequeños según sea necesario. También, se pueden combinar varios *ligantes* para obtener diferentes topologías (arreglos tridimensionales).

La porosidad no es la única propiedad interesante de los ZIFs. Otra característica importante es su propiedad semiconductor. Un semiconductor es un material que posee propiedades intermedias entre las de un conductor (como el cobre de los cables para las instalaciones domésticas) y un aislante (como el plástico que lo recubre y evita que nos lastimemos). Los semiconductores son materiales de gran importancia para la fabricación de dispositivos electrónicos y para la industria energética por su uso en celdas fotovoltaicas. La posibilidad de promover reacciones de óxido-reducción (reacciones donde hay pérdida y ganancia de

electrones por parte de los reactivos) promovidas por radiación solar, hace que estos materiales sean muy atractivos para procesos de degradación fotocatalítica de contaminantes. Recientemente, se ha planteado su uso como parte del proceso de purificación de agua en plantas de tratamiento. Su acción es similar a la de sustancias como el cloro o el ozono, es decir, purifican por un proceso de oxidación del contaminante. Los ZIFs funcionan como catalizadores heterogéneos (no se disuelven en el medio de reacción), por lo que, el proceso de degradación se lleva a cabo en la superficie del material poroso, lo que facilita su recuperación y reutilización.

4. Usos de los ZIFs y ventajas sobre otros materiales adsorbentes

4.1. Separación de gases

Debido a que los ZIFs tienen poros con tamaños regulares, se utilizan para la separación de mezclas de gases. La separación de gases depende de varios factores y no solo del tamaño de los poros, como lo es la complejidad de la mezcla. Por ejemplo, el ya mencionado ZIF-8 puede ser utilizado con buena eficiencia para la separación selectiva de hidrógeno de gases de mayor tamaño como el metano. Sin embargo, la separación de mezclas de hidrógeno con monóxido de carbono en las mismas condiciones es menos eficiente debido a la similitud de los tamaños moleculares de estos gases (Chen et al., 2014). La purificación de hidrógeno es relevante porque se considera como una alternativa más amigable con el medio ambiente que los combustibles fósiles. En materiales como los carbones activados, el tamaño de poro suele ser más disperso, por lo que los ZIFs parecen una mejor opción.

4.2. Tratamiento de agua

El cuidado del agua es un tema que cada vez se vuelve más preocupante. Según la Organización Mundial de la Salud (OMS o WHO, por sus siglas en inglés), la población mundial enfrentará escasez de agua para 2025. Hay que señalar que hay lugares donde se tiene ese problema

desde hace ya varios años, como lo es el área metropolitana de nuestro país. Si bien es un recurso abundante, tener agua de calidad para el consumo humano es un gran desafío. En muchas fuentes de agua potable se han llegado a encontrar cantidades muy pequeñas de los denominados *contaminantes emergentes*. Los efectos de este tipo de contaminantes aún no están bien establecidos, lo mismo que los niveles máximos permitidos. Por ejemplo, los residuos de fármacos se encuentran cada vez en mayor concentración en el ambiente y preocupan porque son sustancias que están diseñadas para tener efecto incluso en bajas cantidades.

Hay estudios que muestran que los ZIFs y en general los MOFs pueden ser utilizados para la degradación de estos contaminantes emergentes. Las dos características mencionadas anteriormente, su capacidad de adsorción y propiedades semiconductoras los hacen candidatos ideales para ser utilizados en el tratamiento de agua (Gautam et al., 2020). A diferencia de las zeolitas naturales que se mencionaron anteriormente que son principalmente de naturaleza *hidrofilica* (son afines al agua) los ZIFs tienen un mayor carácter *hidrofóbico* (son más afines a moléculas orgánicas poco polares). Al tener mayor afinidad por moléculas orgánicas (como los fármacos) van a atraer una mayor cantidad de moléculas a su superficie para que se lleve a cabo el proceso de degradación por oxidación promovida por radiación solar. Además, dada la propiedad semiconductor, solo se necesita radiación solar y oxígeno de la atmósfera para este proceso de bajo costo energético. Su principal ventaja es que hasta el momento siguen siendo materiales costosos respecto a otro tipo de adsorbentes.

4.3. Catalizadores heterogéneos

Otro uso de los ZIFs con gran potencial es como catalizadores heterogéneos. Cuando se habla de catalizadores, el costo de obtención puede pasar a segundo término. Solo hace falta recordar que muchos de ellos están compuestos de metales nobles como platino, paladio, rodio o rutenio, que pueden llegar a ser igual o más caros que el oro. Es aquí cuando un nuevo catalizador, aun siendo costoso, puede encontrar aplicación si resulta ser al menos más

económico que los que se consiguen comercialmente. Los catalizadores también reducen enormemente el gasto energético de producción de materias primas porque hacen que una reacción química se realice a menor temperatura y en menos tiempo. Por ejemplo, el ya mencionado ZIF-8 se ha utilizado para la producción catalítica de hidrógeno molecular a partir del complejo *borano-dimetilamina* a temperatura moderada. Probablemente, el efecto catalítico sea debido al confinamiento de las moléculas en las cavidades, así como a las propiedades ácido-base del ZIF-8 (Chen et al., 2014). Como se mencionó con anterioridad, el hidrógeno es uno de los combustibles que se espera reemplacen a los combustibles fósiles en el futuro. La ventaja de tener al catalizador en forma sólida y los reactivos en fase líquida o gaseosa es que se facilita su separación y reutilización, reduciendo costos.

4.4. Transportadores de fármacos

La propuesta más interesante de utilización de los ZIFs es como medio para administrar fármacos de forma selectiva. Por ejemplo, debido a que el ZIF-8 tiene una respuesta sensible al pH se ha probado en la liberación controlada del 5-fluorouracilo, un fármaco para el tratamiento del cáncer. En medio ácido (pH = 5) se libera de forma rápida por la degradación del material, mientras que en medio neutro (pH = 7.4) la liberación es más lenta y controlada (Sun et al., 2012). Los dos mecanismos se muestran en la **Figura 4**. La cantidad máxima adsorbida es sorprendentemente alta: 0.66 g de 5-fluorouracilo por cada gramo de ZIF-8, superando al resto de sistemas de liberación controlada de este fármaco.

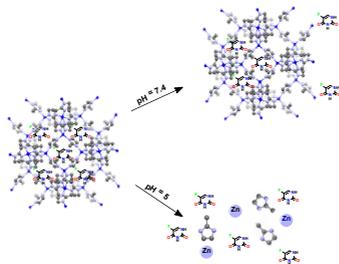
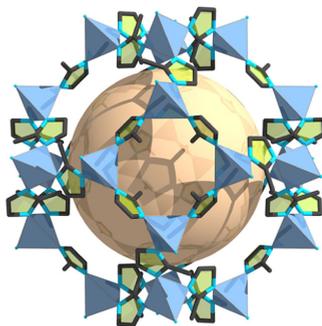


Figura 4. Mecanismos de liberación controlada del fármaco 5-fluorouracilo en medio neutro (pH = 7.4) y en medio ácido (pH = 5) (Sun et al., 2012).

5. Perspectivas de los ZIFs

Mientras continúe el desarrollo de nuevos ZIFs (con más metales y ligantes), las posibles aplicaciones irán en aumento. Su éxito dependerá en gran medida de que su síntesis pueda ser realizada no solo a escala de laboratorio sino a nivel industrial. En la actualidad solo se comercializa el ZIF-8, sin embargo, al existir gran interés en esta clase de compuestos, no debe sorprender que en los próximos años se incremente el catálogo de ZIFs disponibles de manera comercial. El mercado de los ZIFs y en general de los MOFs es mucho más reducido que el de materiales como carbones activados y zeolitas; no obstante, se estima que crezca a un ritmo del 12% anual para alcanzar los 24 millones de dólares en 2027 (Chakraborty et al., 2023). Ese aumento en su demanda refleja que estos materiales no vienen a competir con los adsorbentes tradicionales, sino que amplían las aplicaciones de los materiales porosos, como se mostró con el ejemplo de liberación controlada de fármacos.



Estructura cristalina de ZIF-8 con la topología de césped subyacente, donde los tetraedros azules indican las SBU de Zn₄O. (Azul: nitrógeno y negro: carbono).

Appl. Sci. 2021, 11, 10243

Conflicto de intereses

Los autores de este manuscrito declaran no tener ningún tipo de conflicto de interés.

Declaración de privacidad

Los datos personales facilitados por los autores a RD-ICUAP se usarán exclusivamente para los fines declarados por la misma, no estando disponibles para ningún otro propósito ni proporcionados a terceros.

Agradecimientos

A CONAHCYT por la beca de posdoctorado (CVU 546339).

Referencias

Brown, T. L., LaMay, H. E., Bursten, B. E. & Burdige, J. R. (2004). *Química La Ciencia Central*. Pearson Education.

Chakraborty, D., Yurdusen, A., Mouchaham, G., Nouar, F. & Serre, C. (2023). Large-Scale Production of Metal-Organic Frameworks. *Advanced Functional Materials*. <https://doi.org/10.1002/adfm.202309089>

Chen, B., Yang, Z., Zhu, Y. & Xia, Y. (2014). Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications. *J. Mater. Chem. A*, 2(40), 16811–16831. <https://doi.org/10.1039/C4TA02984D>

Environmental Protection Agency. (1999). *Zeolita un adsorbente versátil de contaminantes del aire*. https://www3.epa.gov/ttn/catc1/cica/other5_s.html

Gautam, S., Agrawal, H., Thakur, M., Akbari, A., Sharda, H., Kaur, R. & Amini, M. (2020). Metal oxides and metal organic frameworks for the photocatalytic degradation: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(3). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103726>

<https://es.finance.yahoo.com/news/synthetic-zeolites-market-size-worth-185800004.html>

<https://finance.yahoo.com/news/activated-carbon-market-analysis-market-061600148.html>

<https://www.who.int/es>

Sabzehmeidani, M. M., Mahnaee, S., Ghaedi, M., Heidari, H. & Roy, V. A. L. (2021). Carbon based materials: a review of adsorbents for inorganic and organic compounds. *Materials Advances*, 2(2), 598–627. <https://doi.org/10.1039/DoMA00087F>

Sun, C.-Y., Qin, C., Wang, X.-L., Yang, G.-S., Shao, K.-Z., Lan, Y.-Q., Su, Z.-M., Huang, P., Wang, C.-G. & Wang, E.-B. (2012). Zeolitic Imidazolate framework-8 as efficient pH-sensitive drug delivery vehicle. *Dalton Transactions (Cambridge, England : 2003)*, 41(23), 6906–6909. <https://doi.org/10.1039/c2dt30357d>

Yaghi, O. M., Kalmutzki, M. J. & Diercks, C. S. (2019). *Introduction to reticular chemistry*. Wiley-VCH.