



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

***Capacidad de adsorción de H₂S y CO₂ de la MOF ZIF-8
dopada con cationes Na⁺***

Tesis

Que para obtener el título de

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

Erika Contreras Leon



Ciudad Universitaria, Ciudad de México, 2020



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: DR. LUIS CEDEÑO CAERO
VOCAL: DRA. AÍDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE
SECRETARIO: I.Q. ÚRSULA MANRÍQUEZ TOLSÁ
1er. SUPLENTE: I.Q. AMPARO MAYA ROMERO
2° SUPLENTE: DR. VICTOR FABIAN RUIZ RUIZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT), Laboratorio 225, Edificio E de La Facultad de Química, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Aída Gutiérrez Alejandre

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dr. Víctor Fabián Ruiz Ruiz

SUSTENTANTE:

Erika Contreras Leon



AGRADECIMIENTOS

A Dios por permitirme llegar hasta este punto de mi vida.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y la Facultad de Química por darme la oportunidad de cursar una carrera universitaria en una institución tan prestigiosa.

A mi asesora, la Dra. Aída Gutiérrez Alejandre por su paciencia, su acompañamiento y consejos.

A la Unidad de Investigación en Catálisis (*UNICAT*) por permitirme realizar el desarrollo experimental para ser posible esta tesis.

Al proyecto *UNAM DGAPA-PAPIIT IN No.113518* por el apoyo financiero.

Al personal de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (*USAII*), específicamente a la Q. *Araceli Tovar Tovar* por el apoyo con los estudios de Espectroscopía Atómica y al Q. *Rafael Iván Puente Lee* por el apoyo con los estudios de Microscopía Electrónica de Barrido.

Al Dr. *Víctor Fabian Ruiz Ruiz* por el apoyo con los estudios de Difracción de Rayos X.



CONTENIDO

| | |
|---|----|
| NOMENCLATURA | 7 |
| RESUMEN | 8 |
| INTRODUCCIÓN | 9 |
| CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO | 11 |
| 1.1 Tecnología de limpieza de gases | 11 |
| 1.2 Adsorción | 12 |
| 1.3 Estructuras Metal Orgánicas | 12 |
| 1.3.1 Estructuras ZIF | 13 |
| 1.3.2 Estructura ZIF-8 | 13 |
| 1.4 Composición del biogás | 14 |
| 1.5 Características del CO ₂ | 14 |
| 1.6 Características del H ₂ S..... | 15 |
| 1.7 Técnicas de análisis y caracterización..... | 15 |
| 1.7.1 Difracción de Rayos X | 15 |
| 1.7.2 Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR)..... | 16 |
| 1.7.3 Espectroscopía de absorción atómica | 16 |
| 1.7.4 Análisis textural | 16 |
| 1.7.4.1 Análisis de fisisorción de nitrógeno..... | 17 |
| 1.7.5 Cromatografía de gases | 18 |
| 1.8 ANTECEDENTES | 19 |
| 1.9 HIPÓTESIS | 21 |
| 1.10 OBJETIVOS | 21 |
| 1.11 GENERAL | 21 |
| 1.12 PARTICULARES..... | 21 |
| CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA DE TRABAJO | 22 |
| 2.1 Preparación de la muestra ZIF-8+Na ⁺ | 22 |
| 2.1.1 Preparación de la disolución de NaOH 0.1M | 22 |
| 2.1.2 Impregnación..... | 22 |
| 2.1.3 Lavado y secado de la ZIF-8+Na ⁺ | 23 |
| 2.2 Caracterización de la ZIF-8 comercial y ZIF-8+Na ⁺ | 23 |
| 2.2.1 Absorción atómica | 23 |
| 2.2.2 Difracción de rayos X | 24 |
| 2.2.3 Análisis de Espectroscopía de Infrarrojo-ATR | 24 |
| 2.2.4 Fisisorción de N ₂ | 24 |
| 2.3 Capacidad de adsorción..... | 24 |



| | |
|---|-----------|
| 2.3.1 Preparación de la muestra..... | 24 |
| 2.3.2 Pretratamiento de la muestra y medición de flujos..... | 25 |
| 2.3.3 Adsorción/desorción dinámica de H ₂ S y CO ₂ | 26 |
| 2.4 Estabilidad estructural en presencia de agua | 27 |
| CAPÍTULO 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS..... | 28 |
| 3.1 Caracterización de ZIF-8 y ZIF-8+Na ⁺ | 28 |
| 3.1.1 Absorción atómica | 28 |
| 3.1.2 Difracción de Rayos X | 28 |
| 3.1.3 Análisis de Espectroscopía de Infrarrojo ATR..... | 29 |
| 3.1.4 Fisisorción de N ₂ | 30 |
| 3.2 Capacidad de adsorción/desorción con H ₂ S..... | 33 |
| 3.2.1 ZIF-8 comercial | 33 |
| 3.2.2 ZIF-8+Na ⁺ | 34 |
| 3.3 Capacidad de adsorción/desorción con CO ₂ | 37 |
| 3.3.1 ZIF-8 comercial | 37 |
| 3.3.2 ZIF-8+Na ⁺ | 38 |
| 3.4 Pruebas de estabilidad estructural después de la adsorción de H ₂ S y CO ₂ | 41 |
| 3.5 Pruebas de estabilidad estructural con H ₂ O | 43 |
| CONCLUSIONES..... | 45 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 46 |
| ANEXOS | 49 |
| Anexo 1. Cálculo de la concentración nominal y experimental de cationes de Na ⁺ en la muestra..... | 49 |
| Anexo 2. Capacidad de adsorción y desorción..... | 51 |

FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Estructura típica de una MOF (Seyed et. al., 2019). | 12 |
| Figura 2. Estructura cristalina de ZIF-8: Zn, poliédrico; N, esfera y carbono, lineal. (Lee et. al, 2015)..... | 13 |
| Figura 3. Reacción entre ZIF-8, agua y CO ₂ | 15 |
| Figura 4. Tipo de isotermas de acuerdo a la IUPAC. | 17 |
| Figura 5. Relación entre forma de poro y la isoterma de adsorción/desorción..... | 18 |
| Figura 6. Esquema de preparación de disolución de NaOH 0.1M | 22 |
| Figura 7. Esquema de impregnación con cationes Na ⁺ de la ZIF-8 comercial..... | 22 |



| | |
|---|----|
| Figura 8. Lavado y secado de ZIF-8+Na ⁺ | 23 |
| Figura 9. Sistema de adsorción-desorción..... | 25 |
| Figura 10. Procedimiento de adsorción/desorción dinámica..... | 26 |
| Figura 11. Procedimiento para determinar la estabilidad estructural de la muestra en presencia de agua..... | 27 |
| Figura 12. Difractograma de ZIF-8, ZIF-8+Na ⁺ y difractograma de referencia..... | 29 |
| Figura 13. Espectros Infrarrojo ATR a temperatura ambiente..... | 30 |
| Figura 14. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno para ZIF-8..... | 32 |
| Figura 15. Isotherma de adsorción/desorción de nitrógeno para ZIF-8+Na ⁺ | 32 |
| Figura 16. Curva de adsorción de H ₂ S a 5% v/v para ZIF-8 comercial y referencia (blanco) a 25°C y 1 bar..... | 33 |
| Figura 17. Curva de adsorción de H ₂ S 5%v/v para ZIF-8+Na ⁺ y referencia (blanco) a 25°C y 1 bar..... | 34 |
| Figura 18. Comparación de la capacidad de adsorción de H ₂ S entre ZIF-8 y ZIF-8+Na ⁺ | 35 |
| Figura 19. Curva de adsorción de CO ₂ 50% v/v para ZIF-8 y referencia (blanco) a 25 °C y 1 bar..... | 37 |
| Figura 20. Curva de adsorción de CO ₂ 28% v/v para ZIF-8 y referencia (blanco) a 25°C y 1 bar..... | 37 |
| Figura 21. Curva de adsorción de CO ₂ 50% v/v para ZIF-8+Na ⁺ y referencia (blanco) a 25°C y 1 bar..... | 38 |
| Figura 22. Curva de adsorción de CO ₂ 28% v/v para ZIF-8+Na ⁺ y referencia (blanco) a 25°C y 1 bar..... | 39 |
| Figura 23. Comparación de la capacidad de adsorción de CO ₂ entre ZIF-8 y ZIF-8+Na ⁺ | 40 |
| Figura 24. Espectros FTIR-ATR de ZIF-8 antes y después de la adsorción de H ₂ S..... | 41 |
| Figura 25. Espectros FTIR-ATR de ZIF-8 antes y después de la adsorción de CO ₂ a diferentes concentraciones..... | 41 |
| Figura 26. Espectros FTIR-ATR de ZIF-8+Na ⁺ antes y después de la adsorción de H ₂ S..... | 42 |
| Figura 27. Espectros FTIR-ATR de ZIF-8+Na ⁺ antes y después de la adsorción de CO ₂ a diferentes concentraciones..... | 42 |
| Figura 28. Espectros IR+ATR a temperatura ambiente: prueba de estabilidad estructural en agua, a) ZIF-8 y b) ZIF-8+Na ⁺ | 43 |

TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Energías renovables (Isgro, 2013)..... | 9 |
| Tabla 2. Tecnologías de limpieza de gases (Bauer, 2013)..... | 11 |
| Tabla 3. Composición típica del biogás en % (Chen et. al., 2015)..... | 14 |
| Tabla 4. Caracterización de las muestras..... | 23 |
| Tabla 5. Condiciones experimentales para adsorción de H ₂ S..... | 26 |
| Tabla 6. Condiciones experimentales para adsorción de CO ₂ | 26 |
| Tabla 7. Concentración de Na..... | 28 |
| Tabla 8. Propiedades texturales..... | 31 |
| Tabla 9. Adsorción/desorción de H ₂ S a 5% v/v en ZIF-8 comercial..... | 33 |
| Tabla 10. Ciclos de adsorción/desorción de H ₂ S 5% v/v para ZIF-8+Na ⁺ | 35 |
| Tabla 11. Capacidad de adsorción/desorción de CO ₂ 50% v/v para ZIF-8..... | 38 |
| Tabla 12. Capacidad de adsorción/desorción de CO ₂ 50% v/v para ZIF-8+Na ⁺ | 39 |



NOMENCLATURA

| | |
|-----------------------|---|
| ZIF-8 | MOF comercial |
| ZIF-8+Na ⁺ | ZIF-8 impregnada con cationes Na ⁺ |
| MOF | Metal Organic Framework |
| ZIF | Zeolitic Imidazolate Framework |
| CH ₄ | Metano |
| CO ₂ | Dióxido de carbono |
| H ₂ S | Sulfuro de hidrógeno |
| CO | Monóxido de carbono |
| NH ₃ | Amoniaco |
| H ₂ | Hidrógeno |
| N ₂ | Nitrógeno |
| O ₂ | Oxígeno |
| HFCs | Hidrofluorocarbonos |
| N ₂ O | Óxido nitroso |
| PFCs | Perfluorocarbonos |
| SF ₆ | Hexafluoruro de azufre |
| SSC | Sulfur Stress Cracking |
| PSA | Pressure Swing Absorption |
| VSA | Vacuum Swing Absorption |
| P | Presión |
| T | Temperatura |
| FeS | Sulfuro de hierro |
| CuS | Sulfuro de cobre |
| COF | Covalent Organic Framework |



RESUMEN

Las Estructuras Metal Orgánicas (*MOF por sus siglas en inglés*) han representado un desarrollo novedoso como materiales adsorbentes de gases con fines energéticos o medioambientales. La ZIF-8 resulta ser una de las MOF que se ha comercializado más comúnmente debido a que es un material que tiene alta estabilidad térmica, química y mecánica que se ha utilizado para la adsorción de gases como CO, CO₂, N₂, H₂S, etcétera.

En el presente trabajo de investigación se evaluó la capacidad de adsorción de H₂S y CO₂ de la MOF ZIF-8 dopada con cationes Na⁺ así como su estabilidad estructural en presencia de humedad para ser utilizada como sorbente en la purificación de corrientes de biogás.

Para ello, se realizó la impregnación de la muestra comercial con cationes Na⁺ en una disolución 0.1M de NaOH. La ZIF-8 comercial y la muestra impregnada fueron caracterizadas con estudios de Difracción de Rayos X (fase cristalina), Fisisorción de Nitrógeno (propiedades texturales), Espectroscopía de Infrarrojo ATR (estabilidad estructural con respecto a grupos funcionales) y Espectroscopía de Absorción Atómica (concentración de sodio). Una vez caracterizadas las muestras, se realizaron pruebas de adsorción/desorción dinámica con los gases de interés y se cuantificó la cantidad adsorbida de gas.

Los resultados mostraron que es posible la impregnación de la ZIF-8 con cationes de Na⁺ y que ésta no afecta la estructura cristalina de la ZIF-8. El análisis textural de las muestras permitió clasificar a estos materiales como microporosos. En el caso de la ZIF-8+Na⁺ se presentó un aumento en el área superficial BET de la muestra, pasando de 1687 a 2162 m²/g.

La capacidad de adsorción de CO₂ a las concentraciones seleccionadas, 28% y 50%v/v, presenta una mejora de 1.5 veces al dopar la ZIF-8 con cationes sodio. En el caso de la adsorción del H₂S al 5%v/v, su capacidad de adsorción se incrementa 7.4 veces, posiblemente por el incremento de enlaces por puente de hidrógeno al ir adsorbiendo H₂S en su estructura.

Los estudios de Espectroscopía de Infrarrojo ATR después de las pruebas de adsorción de CO₂ y H₂S mostraron que la estabilidad estructural de las muestras. De la misma manera, demostraron que se conserva en presencia de 10 Torr de vapor de agua.

Estos resultados permiten considerar a la ZIF-8 dopada con cationes sodio como un material que se puede emplear en la purificación de corrientes de biogás.



INTRODUCCIÓN

Desde la Revolución Industrial, los combustibles fósiles: carbón, petróleo y gas han desempeñado un papel fundamental para el progreso industrial, tecnológico, social y económico. Se han vuelto indispensables para cubrir requerimientos básicos como lo es el alumbrado eléctrico, refrigeración, el transporte y hasta actividades industriales de transformación. Actualmente, se habla de una crisis energética debido a que son recursos no renovables y que más del 90% de la energía consumida proviene de éstos (*Castro et. al., 2012*).

Una de las consecuencias más graves del uso de combustibles fósiles es la emisión de CO₂, un gas de efecto invernadero. El efecto invernadero es el incremento de la concentración de dióxido de carbono, metano, óxido nitroso, los hidrofluorocarbonos, los perfluorocarbonos y el hexafluoruro de azufre en la atmósfera (*Cruz et. al., 2019*). Este fenómeno resulta precursor del cambio climático acarreado las siguientes consecuencias:

- Incremento de la temperatura media mundial.
- Cambios en los patrones de precipitación.
- Cambios en la frecuencia y severidad de eventos climáticos extremos.

La concentración de CO₂ atmosférico, principal gas de efecto invernadero después del vapor de agua, y el más importante de los relacionados con actividades humanas, ha aumentado en los últimos 250 años: de 280 ppm en 1750 a 353 ppm en 1990, y sigue en aumento a una tasa de 1.8 ppm por año. Se estima que alcanzará entre 550 y 700 ppm para el año 2050 (*González et. al., 2003*). En el 2017 alcanzó el 146% del nivel preindustrial, principalmente debido a las emisiones de la combustión de combustibles fósiles y la producción de cemento, deforestación y otros cambios en el uso del suelo. Del total de emisiones de las actividades humanas durante el período 2007–2016, aproximadamente el 44% se acumuló en la atmósfera, el 22% en el océano y el 28% en tierra (*WMO, 2018*).

Considerando el agotamiento de los combustibles fósiles y sus consecuencias ambientales, se ha trabajado en el desarrollo de energías renovables que tengan menor impacto ambiental. Las energías renovables, de acuerdo con la Agencia Internacional de la Energía son las que derivan de procesos naturales que se reponen constantemente. La *Tabla 1* resume las principales energías renovables existentes y su fundamento.

Tabla 1. Energías renovables (Isgro, 2013)

| Tipo de energía | Descripción |
|-----------------|---|
| Eólica | Energía obtenida con corrientes de aire |
| Solar | Sistemas que aprovechan la radiación solar |
| Geotérmica | Se obtiene del calor interior de la tierra |
| Hidráulica | Energía potencial gravitatoria del agua |
| De las olas | Movimiento del agua de océanos y mares |
| Nuclear | Modificación de la composición del núcleo atómico de un elemento. |
| Biocombustibles | Transformación de materia prima en aceites vegetales |
| Biogás | Descomposición de materia orgánica |



De los diferentes tipos de energía presentados en la *Tabla 1*, en el presente trabajo de investigación se hará especial énfasis en la obtenida a partir de biogás, fuente de energía renovable que comúnmente se produce vía digestión anaerobia, proceso empleado en la depuración de aguas residuales y efluentes orgánicos de industrias agrarias o de explotaciones ganaderas.

Su composición varía con la biomasa que se digiere y contiene principalmente metano y dióxido de carbono, así como trazas de sulfuro de hidrógeno, amoníaco, hidrógeno, nitrógeno, monóxido de carbono y oxígeno. Además, la mezcla de gases está saturada con agua con posible presencia de partículas sólidas y siloxanos. Su poder calorífico está determinado por la concentración de metano (aproximadamente de 9500 kcal/m^3). Por lo tanto, para aumentar este parámetro es necesario eliminar todo o gran parte del CO_2 que le acompaña (*Salvador, 2010*).

El biogás es una excelente fuente de energía para grandes aplicaciones, que se pueden agrupar en tres categorías: calor y vapor, generación y cogeneración de electricidad y combustible para vehículos (*Chen et. al., 2015*). Sin embargo, en presencia de agua se genera corrosión en tuberías de distribución (superficies metálicas) ocasionado por la presencia de H_2S o CO_2 . En este caso, el agrietamiento por estrés debido al azufre (SSC) es el principal mecanismo de corrosión cuando una parte metálica está en contacto con H_2S (mecanismo que comienza cuando la concentración de H_2S es superior a 50 ppm). Tal problema significa un aumento en los costos de mantenimiento.

Por lo tanto, previo a cualquiera de sus aplicaciones energéticas, el biogás debe someterse a un proceso refinado cuya complejidad depende de su procedencia y del uso que se dará a éste.

Debido a lo anterior, el presente trabajo de tesis busca contribuir a la línea de investigación de los materiales adsorbentes (MOF) mediante la evaluación y comparación de la capacidad de adsorción de H_2S y CO_2 de la ZIF-8 y ZIF-8+ Na^+ , variante obtenida de la impregnación de la muestra comercial con cationes sodio.

El lector podrá ubicar en el capítulo I un breve resumen de las tecnologías de limpieza de gases existentes en la actualidad, así como los fundamentos teóricos tanto del fenómeno de la adsorción como del material y técnicas de caracterización. Asimismo, se resumen las aplicaciones de la ZIF-8 relacionadas con la adsorción de gases. Posteriormente, la hipótesis y objetivos. La metodología experimental se describe en el capítulo 2. En el capítulo 3 se detalla el análisis y discusión de resultados. Finalmente, se presentan las conclusiones.



CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se presenta un resumen de las tecnologías existentes para la purificación de gases, lo referente a la estructura y composición del material MOF ZIF-8 y, finalmente, un resumen de los fundamentos de las técnicas de caracterización empleadas.

1.1 Tecnología de limpieza de gases

Con el objetivo de eliminar ciertas impurezas en los gases se han desarrollado distintos procesos y tecnologías que se presentan en la *Tabla 2*. En el caso del biogás se busca purificar el metano al eliminar CO_2 , H_2S , NH_3 , H_2O o partículas sólidas.

Tabla 2. *Tecnologías de limpieza de gases (Bauer, 2013)*

| Tecnología | Ventajas | Desventajas |
|---|--|--|
| Absorción con agua como disolvente. | <ul style="list-style-type: none">- Pureza >97% de CH_4- Remoción simultánea de H_2S ($\text{H}_2\text{S} < 300 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$)- Capacidad ajustable por cambios en P o T de operación. | <ul style="list-style-type: none">- Obstrucción debido al crecimiento de bacterias- Baja sensibilidad con respecto a la variación del gas de entrada. |
| Desulfuración de biogás por medio de la adsorción en lodos de aguas residuales tratadas térmicamente. | <ul style="list-style-type: none">- Remoción simultánea de H_2S y CO_2.- Tecnología amigable con el ambiente. | <ul style="list-style-type: none">- Alta demanda energética debido a las condiciones térmicas presentes.- Baja pureza obtenida.- Pérdida importante de CH_4. |
| Membrana (gas/gas o líquido/líquido). | <ul style="list-style-type: none">- Pureza obtenida <92% de CH_4.- Remoción simultánea de H_2S y CO_2.- Recomendable para pequeños flujos de gas. | <ul style="list-style-type: none">- Baja selectividad de la membrana.- Pérdida importante de CH_4.- Múltiples pasos intermedios. |
| Desulfuración química de biogás por medio de torres de lavado (uso de NaOH). | <ul style="list-style-type: none">- Para concentraciones menores de 2% de H_2S, eficiencia del 99%- Pureza de 95% v de CH_4. | <ul style="list-style-type: none">- Inversión y operación costosa.- Precipitación de sales. |
| PSA/VSA con carbón activado, zeolitas naturales o sintéticas, sílice. | <ul style="list-style-type: none">- Altamente eficiente (95-98% para CH_4).- Remoción de H_2S.- Bajo gasto energético.- Bajos flujos. | <ul style="list-style-type: none">- Inversión y operación costosa.- Es necesario un control extensivo del proceso.- Pérdida elevada de CH_4. |
| Procesos biológicos | <ul style="list-style-type: none">- Remoción de H_2S y CO_2.- Enriquecimiento de CH_4.- No se presentan productos no deseados. | <ul style="list-style-type: none">- Es necesario agregar H_2.- No es recomendable a gran escala. |
| Separación criogénica | <ul style="list-style-type: none">- Pureza de 90-95% de CH_4.- Bajo costo energético para obtener biometano líquido. | <ul style="list-style-type: none">- Inversión y operación costosa.- El CO_2 puede permanecer en el CH_4 |
| Absorción química | <ul style="list-style-type: none">- Dependiendo del solvente, la pureza obtenida del CH_4 puede variar entre 90 y 99%.- Remociones casi completas de H_2S. | <ul style="list-style-type: none">- Inversión y operación costosa.- Precipitación de sales.- Elevado costo de materias primas. |



1.2 Adsorción

La adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas de gases, líquidos o sólidos disueltos son retenidos en una superficie. Durante la adsorción de un gas o de un soluto en disolución, sus partículas se acumulan sobre la superficie de otro material. La sustancia que se adsorbe se denomina adsorbato y el material sobre el que lo hace es el adsorbente. El proceso inverso a la adsorción se conoce como desorción. Por el contrario, la absorción implica la acumulación de la sustancia absorbida en todo el volumen del absorbente, no sólo en su superficie (Tubert et. al., 1997).

Existen dos tipos de adsorción, la física y la química. En la adsorción física las interacciones predominantes son de tipo van der Waals, mientras que en la adsorción química las interacciones se asemejan a enlaces químicos. La formación de enlaces durante la adsorción química hace que el proceso dependa marcadamente de la naturaleza de las sustancias involucradas. Es común que la interacción química entre el adsorbente y el adsorbato produzca cambios en la estructura de los compuestos involucrados.

La cantidad de material adsorbido en un sistema depende de la temperatura y la presión o la concentración del adsorbato. Si la temperatura se mantiene constante, el grado de adsorción puede estudiarse como función de la presión o la concentración y generar así lo que se conoce como isoterma de adsorción.

El término sorbente se utiliza para los materiales, en este caso las MOF en los que no sólo hay adsorción superficial sino también absorción por eso se dice sorción porque no está completamente definido.

1.3 Estructuras Metal Orgánicas

Las *Estructuras Metal Orgánicas* (MOF, por sus siglas en inglés) se consideran una subclase de polímeros de coordinación. Las MOF están constituidos por ligandos orgánicos (típicamente ácidos carboxílicos o azo ligandos) y iones metálicos o grupos de óxidos metálicos que pueden formar matrices en una, dos o tres dimensiones (dependiendo de las características de los ligandos y centros metálicos).

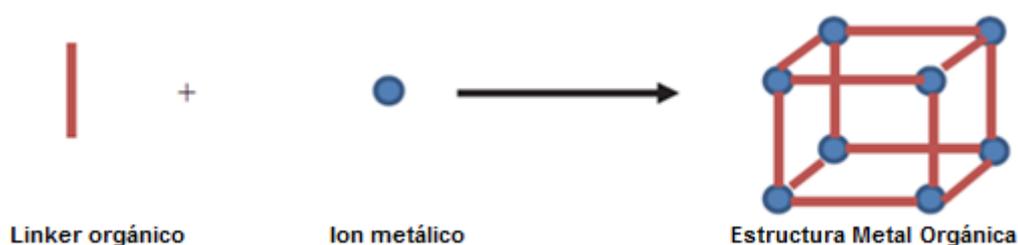


Figura 1. Estructura típica de una MOF (Seyed et. al., 2019).

Los metales ofrecen un entorno de coordinación flexible bajo varias topologías. Además, debido a los complejos metálicos, la forma de los enlaces de coordinación entre los iones metálicos y los ligandos orgánicos puede ser reversible a través del proceso de polimerización para dar estructuras altamente ordenadas (Seyed et. al., 2019).

Se han estudiado intensamente durante las últimas décadas como una enorme familia de materiales porosos altamente ajustables con funcionalidades prometedoras aplicables en adsorción, separación, catálisis, electroquímica, imágenes biológicas, sistemas de administración de medicamentos, almacenamiento de metano, semiconductores,



mineralización biomimética, captura de carbono, desalinización/separación de iones, captura de vapor de agua y ferroeléctricos y multiferroicos (Zou *et. al.*, 2018).

1.3.1 Estructuras ZIF

En 2006, Yaghi y colaboradores sintetizaron con éxito una serie de cristales, denominados ZIF (Estructuras de Imidazolato Zeolítico, por sus siglas en inglés) con iones metálicos (Zn o Co) y enlaces de tipo imidazolato. Poseen un ángulo aproximado metal-imidazol-metal de 145° . Los ZIF han ganado especial atención como uno de las MOF más investigadas, ya que son fáciles de fabricar, presentan una estabilidad térmica y química notable (Gong *et. al.*, 2017).

Las ZIF son comparables con algunos de los compuestos de MOF debido a que son muy porosos en superficie y volumen de poro, y superan a los materiales microporosos cristalinos tradicionales como las zeolitas y las sílices mesoporosas ordenadas. Se cree que los bordes y caras completamente expuestos de los enlaces orgánicos son clave para crear áreas de superficie excepcionalmente altas (Park *et. al.*, 2006). Estas áreas superficiales grandes, los poros con aperturas mayores a 10 \AA , la variedad de heterolinks, alta estabilidad química y térmica figuran como parámetros importantes en la captura y almacenamiento de gases como el H_2S , N_2 , H_2 o CO_2 (Banerjee *et. al.*, 2008).

1.3.2 Estructura ZIF-8

La ZIF-8 (Zn (mIM) 2, mIM = 2- metilimidazolato) es un material microporoso. Su topología sodalita tiene un grupo espacial de ventanas interconectadas con anillos de seis miembros con un diámetro accesible de 0.34 nm y un diámetro de poro de 1.16 nm . (Zou *et. al.*, 2018).

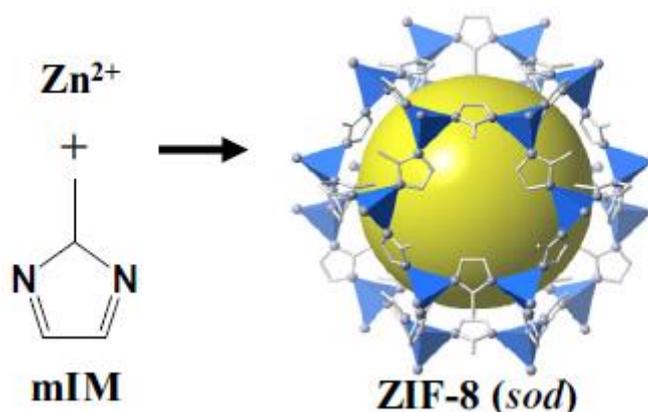


Figura 2. Estructura cristalina de ZIF-8: Zn, poliédrico; N, esfera y carbono, lineal. (Lee *et. al.*, 2015).

Es una estructura que posee gran estabilidad térmica y química. Su estabilidad química ha sido probada suspendiendo partículas de ZIF-8 en benceno, metanol, agua o solución acuosa de hidróxido a ebullición (Park *et. al.*, 2006).

Por otro lado, las ZIF han mostrado gran estabilidad hidrotérmica e incluso superior a la de materiales mesoporosos como el MCM y SBA. Su resistencia a la hidrólisis es excepcional. Entre las explicaciones a este comportamiento es que, el poro hidrofóbico y la estructura de la superficie de las ZIF probablemente repelen las moléculas de agua evitando el ataque de las unidades de ZnN_4 y la disolución de la estructura; y segundo, la unión entre $-\text{IM}$



(imidazolato) y Zn (II)/Co (II) se encuentra entre los ligandos N-donantes más estables. En combinación, estas dos características de los ZIF imparten estabilidad hidrotérmica más parecida a los sólidos covalentes (Park et. al., 2006).

En cuanto a sus sitios activos, se identificó que tiene algunos sitios de Lewis fuertes, en particular especies de Zn (II). Algunos sitios ácidos de Brønsted fuertes (grupos NH) junto con sitios básicos como grupos OH y N, principalmente (Saeedi et. al., 2016).

1.4 Composición del biogás

Como se mencionó anteriormente, el biogás es una fuente de energía renovable que comúnmente se produce vía digestión anaerobia, proceso empleado en la depuración de aguas residuales y efluentes orgánicos de industrias agrarias o de explotaciones ganaderas. Su composición varía con la biomasa que se digiere y su poder calorífico está determinado por la concentración de metano.

La Tabla 3 presenta los porcentajes típicos de los componentes del biogás para tres casos distintos.

Tabla 3. Composición típica del biogás en % vol. (Chen et. al., 2015)

| Componente | Residuos agrícolas | Rellenos sanitarios | Residuos industriales |
|------------------|--------------------|---------------------|-----------------------|
| CH ₄ | 50-80 | 50-80 | 50-70 |
| CO ₂ | 30-50 | 20-50 | 30-50 |
| H ₂ S | 0.70 | 0.10 | 0.80 |
| H ₂ | 0-2 | 0-5 | 0-2 |
| N ₂ | 0-1 | 0-3 | 0-1 |
| O ₂ | 0-1 | 0-1 | 0-1 |
| CO | 0-1 | 0-1 | 0-1 |
| NH ₃ | Trazas | Trazas | Trazas |
| Siloxanos | Trazas | Trazas | Trazas |
| H ₂ O | Saturación | Saturación | Saturación |

1.5 Características del CO₂

El dióxido de carbono es uno de los gases traza más comunes en el sistema atmósfera-oceano-Tierra, es el principal causante del efecto invernadero asociado a actividades humanas y el segundo gas responsable del calentamiento global después del vapor de agua (Ballesteros et. al., 2007). La molécula de CO₂ está conformada por dos átomos de oxígeno ligados a un átomo central de carbono. Tiene una geometría lineal debido a que los átomos de oxígeno se encuentran en posiciones opuestas. Por tal configuración molecular, el momento dipolar de esta molécula es cero.

El CO₂ uno de los principales componentes que se desea eliminar en el biogás para aumentar la capacidad calorífica de éste. La ZIF-8 ha sido empleada como un material prometedor en experimentos de adsorción de este gas. En el caso de membranas de ZIF-8 se ha estudiado la influencia de la incorporación de polímeros y de parámetros como el tamaño, estructura y porcentaje de carga, así como condiciones de fabricación (temperatura, método o tiempo) para observar el rendimiento de la separación de CO₂ y CH₄. Sin embargo, la adsorción de CO₂ podría quedar limitada debido a la presencia de agua, ya que se presenta una reacción química irreversible entre ZIF-8, agua y CO₂, que crea tanto carbonato de zinc (o hidróxidos



de carbonato de zinc) como un solo cristal de 2-metilimidazol, tal y como se muestra en la Figura 3.

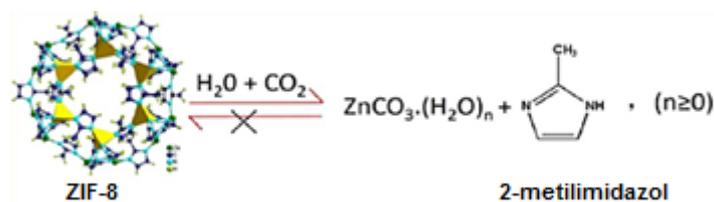


Figura 3. Reacción entre ZIF-8, agua y CO₂.

Cabe mencionar que, la capacidad de adsorción de gas en un sorbente sólido depende principalmente de las interacciones sorbente-adsorbato como fuerzas de dispersión y repulsión que también dependen de la polarización de las moléculas de adsorbato. Por lo que, el comportamiento de adsorción de un adsorbato se atribuye a la polarización e interacción del gas con el sorbente (H₂S > CO₂ > CH₄). Por lo tanto, el dopado de las MOF con cationes como Na⁺ podría cambiar interacción del sorbente-adsorbato mejorando sus propiedades tanto de adsorción como de estabilidad en presencia de humedad.

1.6 Características del H₂S

El H₂S es un gas incoloro e inflamable con un olor característico a huevo podrido con un umbral de detección de olor de 0.2-2.0 µg / m³ (0.13-1.3 ppb). Es extremadamente tóxico para los humanos, siendo las membranas mucosas su principal forma de absorción; en concentraciones superiores a 700 ppm en el aire, puede ser rápidamente mortal. A niveles bajos (10 ppm), el H₂S puede causar cansancio y dolores de cabeza seguidos de irritación de los ojos, la nariz y la garganta. Aunque los efectos dependen del tiempo de exposición y concentración de este gas, muchos informes asocian su inhalación con laringitis, bronquitis, neumonía y edema pulmonar. (Martínez et. al., 2020).

Es una molécula polar químicamente similar a la del H₂O. En cuanto a sus electrones de valencia, estos son iguales para el oxígeno y el azufre. Debido a que tiene dos pares de electrones desapareados y un par compartido con dos hidrógenos puede interactuar con moléculas similares mediante enlaces de hidrógeno que se forman entre un átomo electronegativo y un átomo de hidrógeno unido covalentemente a otro átomo electronegativo.

Las interacciones fisicoquímicas entre la ZIF-8 y las moléculas de H₂S son clave para la captura de este gas. La reversibilidad de la adsorción de H₂S se puede modular a través de enlaces no covalentes entre ligandos funcionalizados (dentro de las estructuras MOF) y H₂S (Martínez et. al., 2020).

1.7 Técnicas de análisis y caracterización

1.7.1 Difracción de Rayos X

Es una técnica de caracterización que comúnmente se utiliza para la determinación de la estructura cristalina de los materiales sólidos. La mayoría de los sólidos posee una estructura cristalina conformada por el arreglo interno de sus átomos, iones o moléculas que, salvo algunas excepciones, se repiten de manera ordenada en el espacio y cuya distribución muestra relaciones de simetría de acuerdo con determinados tipos de redes cristalinas. Este



orden, da a estos materiales su consistencia y la mayor parte de sus propiedades (Guadarrama et. al., 2014).

El principio de esta técnica parte de la interacción de los rayos X con los materiales sólidos. En los sólidos, las distancias interatómicas se encuentran en el orden de Angstroms (10^{-10}m) y estas dimensiones son comparables a la longitud de onda en la región de rayos X del espectro electromagnético. La mayoría de los sólidos tienden a ordenarse periódicamente, considerándose como la configuración de menor energía. Los átomos (las nubes electrónicas de éstos) son fuentes de dispersión de las ondas electromagnéticas y las redes cristalinas actúan como una rejilla de difracción (Aguilar et. al., 2014).

A partir de la posición angular, la intensidad y la forma de los máximos de difracción en un patrón de difracción de rayos X de polvos, se puede obtener información estructural del sólido cristalino que se estudia, tomando en cuenta: a) la posición angular: parámetros de celda, sistema cristalino, grupo espacial, b) la intensidad: estructura cristalina, posiciones atómicas, factores térmicos y de ocupación y c) el ancho: información microestructural, tamaño de cristal (Guadarrama et. al., 2014).

1.7.2 Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR)

Es una técnica de caracterización que permite identificar grupos funcionales presentes en las muestras. La espectroscopía de absorción infrarroja generalmente se asocia con excitaciones vibracionales y rotacionales en las moléculas sin producir transiciones electrónicas debido a que la luz infrarroja tiene asociada una menor energía comparada con la ultravioleta. Por lo tanto, los espectros de infrarrojo se originan a partir de transiciones entre niveles vibraciones de la molécula (Pérez et. al., 2005).

Cuando la radiación infrarroja pasa a través de una muestra, una parte absorbe la radiación y otra, la transmite. La señal resultante en el detector es un espectro que representa una 'huella digital' molecular de la muestra. La utilidad de la espectroscopía infrarroja surge porque diferentes estructuras químicas (moléculas) producen diferentes huellas espectrales. El FT-IR usa interferometría para registrar información sobre un material colocado en el haz infrarrojo, mientras que la Transformada de Fourier da como resultado los espectros que, generalmente se usan para identificar o cuantificar el material. Los patrones en los espectros ayudan a identificar la muestra, ya que las moléculas exhiben huellas dactilares IR específicas (Bradley, 2005).

1.7.3 Espectroscopía de absorción atómica

Es un método analítico que permite medir las concentraciones específicas de un material en una mezcla y determinar una gran variedad de elementos. Los elementos son transformados en la forma de vapor atómico por medio de la exposición a una llama abierta de un aerosol de la solución de la muestra. Así, se excita una fracción o la mayoría de los átomos liberados por exposición a una fuente adecuada de radiación. La radiación absorbida por los átomos no excitados se relaciona con la concentración de la muestra (Gennaro, 2003).

1.7.4 Análisis textural

El análisis de propiedades texturales (superficie específica, volumen y tamaño de poros) se puede hacer a través de la adsorción física de gases y tiene lugar entre un gas (adsorbato) y el material sólido a caracterizar (adsorbente). El resultado de este tipo de análisis es una



isoterma de adsorción-desorción, que consiste en una serie de datos que relacionan el volumen de gas retenido por la superficie del sólido a caracterizar en función de las condiciones de presión. La interpretación de estas isotermas mediante diferentes modelos matemáticos permite obtener valores para las propiedades texturales.

1.7.4.1 Análisis de fisisorción de nitrógeno

El método Brunauer, Emmett y Teller (BET) aplicado a la adsorción de nitrógeno se usa como procedimiento estándar para la determinación del área superficial de materiales porosos. La teoría BET se basa en el fenómeno de la adsorción física de gases en las superficies externas e internas de un material poroso. Tal material que está rodeado y en equilibrio con cierto gas que tiene una cierta temperatura (T), y presión de vapor relativa (p / p_0), adsorbe físicamente una cierta cantidad de gas. La cantidad de gas adsorbido depende de su presión de vapor relativa y es proporcional a la superficie total externa e interna del material. La conexión entre la presión de vapor relativa y la cantidad de gas adsorbido a una temperatura constante se denomina isoterma de adsorción (Fagerlund, 1973).

Los materiales porosos se caracterizan con mayor frecuencia en términos del tamaño de poro derivados de los datos de sorción de gas, la *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) ha propuesto convenios para clasificar los tamaños de poro y las isotermas de sorción de gas que reflejan la relación entre porosidad y sorción.

Dependiendo de los tamaños de poro predominantes, los materiales sólidos porosos están clasificados por la IUPAC: materiales microporosos, que tienen diámetros de poro de hasta 2.0 nm; mesoporosos que presentan tamaños de poro intermedios entre 2.0 y 50.0 nm; y materiales macroporosos, que tienen tamaños de poro superiores a 50.0 nm (Alothman, 2012).

La *Figura 4* presenta la clasificación de las isotermas de acuerdo a la IUPAC. La isoterma tipo I es característica de sólidos microporosos; mientras que la isoterma tipo II es común de sólidos no porosos; la isoterma tipo III ocurre cuando la interacción entre adsorbato-adsorbato es más fuerte que entre el adsorbato-adsorbente; por otro lado, la isoterma tipo IV está asociada a la condensación capilar en materiales mesoporosos; la isoterma tipo V se presenta en materiales mesoporosos y la isoterma tipo VI representa la adsorción escalonada en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa.

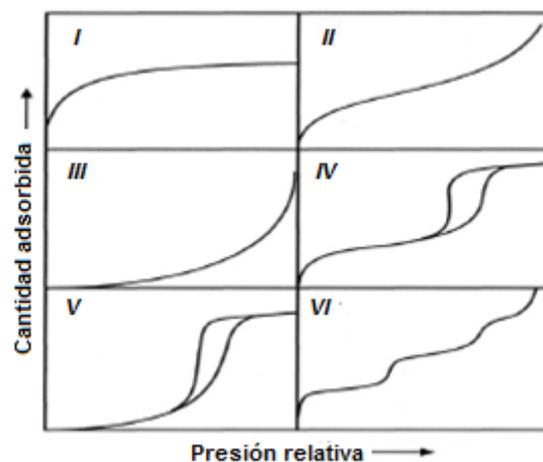


Figura 4. Tipo de isotermas de acuerdo a la IUPAC.

Las histéresis de adsorción en la *Figura 4* (IV y V) se clasifican y se acepta ampliamente que



son una correlación entre la forma del ciclo de histéresis y la textura (distribución del tamaño de poro, geometría de poro y conectividad) de un material mesoporoso. La *Figura 5* muestra la clasificación proporcionada por la IUPAC para estos ciclos de histéresis.

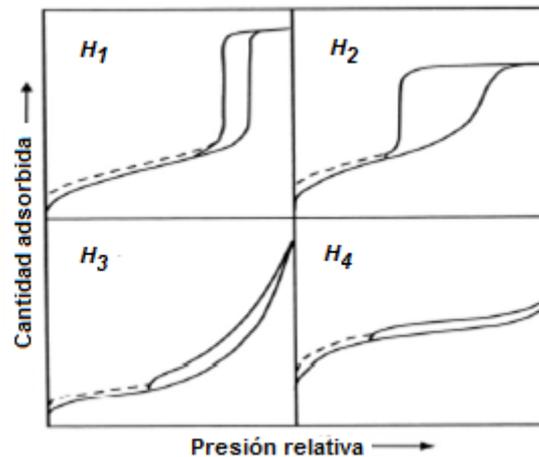


Figura 5. Relación entre forma de poro y la isoterma de adsorción/desorción.

El tipo H_1 a menudo se asocia con materiales porosos que consisten en canales de poro cilíndricos bien definidos o aglomerados de esferas aproximadamente uniformes. El tipo H_2 se atribuye a materiales que a menudo están desordenados donde la distribución del tamaño y la forma de los poros no están bien definidas y también es indicativa de restricciones del tipo cuello de botella. Los materiales que dan lugar a la histéresis H_3 tienen poros en forma de hendidura. La histéresis tipo H_4 a menudo se asocia con poros estrechos (*Alothman, 2012*).

1.7.5 Cromatografía de gases

La cromatografía de gases es una técnica analítica de separación en la cual los componentes a ser separados son distribuidos entre dos fases, una de las cuales es estacionaria mientras la otra se mueve en una dirección definida. Provee información cualitativa y cuantitativa de los componentes presentes en una mezcla. Los componentes son separados por sus diferencias de partición entre la fase móvil gaseosa y la fase estacionaria en la columna, permitiendo que sean separados en tiempo y espacio (*Olguín et. al., 2014*).

Un cromatógrafo de gases consiste en:

1. Fase móvil. Consiste en un gas portador que (generalmente es un gas noble como el helio, argón o nitrógeno) lleva las moléculas del analito a través de la columna.
2. Puerto de inyección. Es el dispositivo que permite la introducción de la muestra en la corriente del gas portador
3. Horno de la columna. En el interior se sitúa la columna que se conecta en un extremo al puerto de inyección, y en el otro al detector.
4. Columnas. La separación de la mezcla se realiza dentro de la columna.
5. Fase estacionaria. Es la encargada de separar los componentes de la muestra.
6. Detector. Los detectores son dispositivos que indican y miden los solutos en la corriente del gas acarreador, convirtiendo una señal no medible directamente en una señal elaborable de una propiedad física
7. Sistema de registro de datos.



1.8 ANTECEDENTES

Hace un par de décadas, la comunidad científica inició el desarrollo de una subclase de polímeros de coordinación, mejor conocidos como MOF (Estructuras Metal Orgánicas, por sus siglas en inglés), que son combinaciones de iones metálicos y ligandos orgánicos que pueden formar estructuras unidimensionales, bidimensionales o tridimensionales (*Sadjadia et. al., 2019*).

Las MOF dentro de los que se encuentra otra subclase conocida como ZIF (Zeolitic Imidazolate Framework) se han convertido en materiales con potencial para el almacenamiento de H₂, la adsorción de CO₂, separación de alcano/alqueno y catálisis heterogénea (*Lee et. al., 2015*). Esto es posible debido a su flexibilidad estructural, y su estabilidad química y térmica relativamente alta.

Banerjee y colaboradores en el año 2008 sintetizaron veinticinco cristales ZIF diferentes a partir de 9600 microrreacciones entre ligantes de tipo zinc (II)/cobalto (II) e imidazolato/imidolato. Algunos de estos ZIF (denominados ZIF-68, ZIF-69 y ZIF 70) mostraron altas estabilidades térmica (hasta 390 °C) y química en reflujo de medios orgánicos y acuosos. Asimismo, reportaron estructuras con alta porosidad (con superficies de hasta 1970 m²/g), y exhibieron una importante selectividad para la captura de CO₂ en mezclas de CO₂ / CO y una capacidad extraordinaria para almacenar CO₂. El caso más representativo fue el ZIF-69 que, un litro de este material almacenó aproximadamente 83 litros de CO₂ a 273 K y presión atmosférica.

Entre esta variedad de compuestos, se encuentra la ZIF-8, MOF que se ha comercializado más comúnmente debido al bajo costo y alta productividad y rendimiento relativo con respecto a otros MOF. Se ha reportado como un material con gran estabilidad térmica, química y mecánica. La permeabilidad que presenta y sus propiedades fisicoquímicas altamente ajustables hacen que la ZIF-8 sea adecuada para la separación específica de ciertas mezclas, por ejemplo, óxido de grafeno fluorado superhidrofóbico o superoleofílico biomimético compuesto con ZIF-8 para separación de aceite y agua (*Zou et. al., 2018*).

Cuando sirve como selector de tamaño de molécula en un sistema adsorbente o catalítico, se demostró que la ZIF-8 también aporta otras propiedades al compuesto. Por ejemplo, en el crecimiento superficial de cristales de ZIF-8 sobre espuma de nitruro de carbono dio como resultado una estructura jerárquica y multifuncional micro y mesoporosa que puede sorber selectivamente los derrames de petróleo del agua y convertir eficientemente el CO₂ en carbonatos cíclicos (*Zou et. al., 2018*).

Debido a las propiedades mencionadas, la ZIF-8 ha sido probada como adsorbente de gases como lo son el CO₂, H₂S, N₂, H₂ y mezclas entre estos gases. En el caso de la adsorción de CO₂ se reporta una capacidad de adsorción menor a 0.5 mmol de CO₂/ gramo de muestra a 1 bar de presión y 298K (*McEwen et. al., 2013*).

Es común que se implementen diferentes estrategias en la modificación de las MOF para desarrollar nuevos y mejores adsorbentes. Estas estrategias incluyen la funcionalización de sus ligando, la interpenetración de la estructura, introducción de cationes de metales alcalinos, el control del tamaño de poro y la incorporación de sitios metálicos abiertos (*Zhang, Z. et. al., 2013*). En este sentido, *Liu D. y col.* observaron que la combinación de ensamblar ZIF-8 en forma de películas en la superficie de frústulas de diatomeas aminadas aumenta la capacidad de adsorción de CO₂ con respecto a la diatomita o ZIF-8 en fase pura (*Zou et. al., 2018*).



Otro ejemplo es la modificación de la ZIF-8 impregnándola con amoníaco y utilizando tratamiento térmico en atmósfera de N_2 o H_2 . Esto demostró un aumento de la cantidad de sitios básicos en la superficie de la muestra, y así, una mejora de su capacidad de adsorción y selectividad hacia el CO_2 . Esto a 298K y en un rango de presión que abarca desde el vacío hasta los 35 bares de presión. A la máxima presión, se registró la máxima cantidad adsorbida de CO_2 , 325mg/g de muestra (Zhang, Z. et. al., 2011).

Con el objetivo de introducir algunos grupos amino, Zhang, Z. y col. modificaron ZIF-8 con etilendiamina mediante un método postsintético. En este caso, la capacidad de adsorción a 25 bares de presión y 298K, aumentó casi al doble con respecto a la ZIF-8. Esto fue adjudicado a que hubo un incremento en el área superficial BET que pasó de 1025 a 1428m²/g. Asimismo, la muestra modificada presentó mayor selectividad de adsorción de CO_2/N_2 que la ZIF-8 a bajas presiones (0.1-0.5 bar) para una mezcla equimolar de CO_2 y N_2 . (Zhang, Z. et. al., 2013).

De la misma manera, se han realizado estudios de la adsorción de CO_2 en membranas de ZIF-8 sobre fibras huecas de alúmina usando un gel de síntesis de ZIF-8 concentrado. Dicha membrana presentó una fuerte capacidad de adsorción de CO_2 con una baja penetración, lo que se atribuyó al hecho de que el CO_2 adsorbido bloquea los poros de ZIF-8, reduciendo gradualmente la penetración de CO_2 (Gong et. al., 2017).

Mohajer y col. analizaron a través de la teoría funcional de densidad (DFT) y la simulación de Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) la funcionalización hipotética de la ZIF-8 y ZIF-90 con NO_2 (grupo nitro), NH_2 (grupo amino), OH (grupo hidroxilo) y Litio (Li). Los resultados obtenidos del estudio de la simulación revelaron que en las estructuras ZIF-8 y -90, el catión de Li^+ tiene la mayor influencia en la capacidad de adsorción de CO_2 debido a su alta polaridad. Se cree que los iones de litio crean centros de carga negativa muy fuertes en los átomos de oxígeno que atacan al centro positivo de carbono en la molécula de CO_2 durante la adsorción (Mohajer et. al., 2019).

En un estudio de Zhang, L. et. al., 2011, se reporta el efecto de algunos cationes en solución como lo son el Li^+ , Na^+ , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , In^{3+} y Al^{3+} en la estructura de la ZIF-8. De este estudio se concluyó que el efecto de los cationes depende en gran medida de las valencias éstos. Los cationes metálicos univalentes no mostraron ningún efecto sobre la estructura de ZIF-8, mientras que los cationes metálicos bivalentes o superiores causaron el colapso de la estructura cristalina de ZIF-8.

Aunque las ZIFs tienen muchas aplicaciones potenciales, como la captura de CO_2 , casi no se han empleado para la captura de H_2S . Liu J. et. al., 2017, realizaron un estudio intensivo de la comparación de la capacidad de adsorción de diversos MOF utilizando una mezcla de gases compuesta de 1% de H_2S , 10% de CO_2 y 89% de He en proporciones volumétricas. La ZIF-8 fue el material que adsorbió menos de 0.2 mmol de H_2S/g a 25°C y 1 bar de presión en comparación con el material Cu-BDC (ted)_{0.5} que mostró una capacidad de adsorción cercana a los 2.0 mmol de H_2S/g bajo las mismas condiciones (Liu J. et. al, 2017).

El estudio más recientemente publicado es la Síntesis y modificación de nanopartículas de ZIF-8 utilizando etilendiamina para hacer eficiente la remoción de H_2S y CO_2 de una mezcla sintética de gas natural. Las capacidades de adsorción de nanopartículas de ZIF-8 reportadas son: para partículas no modificadas y adsorción de CH_4 , CO_2 (20 bar y 25 °C) y H_2S (10 bar y 25 °C) se encontraron 4.4, 10.8, 18.8 mmol / g, respectivamente. Mientras que, los de las nanopartículas de ZIF-8 modificadas aumentaron a 5.1, 13.2 y 56.4 mmol/g respectivamente (Jameh et. al., 2019).



Este estudio concluyó que la eliminación basada en la adsorción de gas ácido de las nanopartículas de ZIF-8 modificadas es prometedora para su mayor escala de operación industrial o empleándolas como adsorbentes para aparatos de respiración de seguridad en áreas peligrosas.

A pesar del número de trabajos que reportan las propiedades de adsorción de ZIF-8 parece haber una escasez en la comprensión de las propiedades de adsorción por lo que *Ania y col.* estudiaron los mecanismos que rigen la deformación estructural de ZIF-8 durante la adsorción molecular de N₂, O₂, Ar y CO a temperatura criogénica. Haciendo una combinación de estudios experimentales y de simulación obtuvieron que la deformación estructural de este material se rige por la polarización y el tamaño molecular y la forma de los gases (*Ania et. al., 2012*).

De los estudios reportados hasta el momento, se puede concluir que las características de este material: la elevada alta área superficial (>1000 m²/g), la apertura de los poros (0.34nm), la flexibilidad con que puede ser modificada, su estabilidad química, térmica y estructural son garantía de que este material puede ser sometido a la impregnación con cationes Na⁺ para obtener un material candidato para la sorción de CO₂ y H₂S para su separación en una corriente de biogás.

1.9 HIPÓTESIS

La adición de los cationes Na⁺ a la estructura metal orgánica ZIF-8 comercial permitirá aumentar el carácter básico de sus sitios activos resultando en una mejora de su capacidad de adsorción de H₂S y CO₂ a presión atmosférica y temperatura ambiente.

1.10 OBJETIVOS

1.11 GENERAL

- Evaluar y comparar la capacidad de adsorción de H₂S y CO₂ de la MOF ZIF-8 dopada con cationes Na⁺ con respecto a la MOF ZIF-8 comercial para ser utilizada como sorbente en la purificación de corrientes de biogás.

1.12 PARTICULARES

- Impregnar la MOF ZIF-8 comercial con cationes Na⁺.
- Evaluar las propiedades texturales de la MOF ZIF-8 antes y después del dopado con cationes Na⁺.
- Determinar la capacidad de adsorción de H₂S y CO₂, de las MOF en un sistema de adsorción dinámica a temperatura y presión ambiente.
- Analizar la estabilidad de las estructuras MOF ZIF-8 y ZIF-8+ Na⁺ en presencia de vapor de H₂O.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA DE TRABAJO

En este capítulo se describirá el desarrollo experimental realizado durante el proyecto partiendo de la síntesis de la ZIF-8+Na⁺, su caracterización fisicoquímica y la evaluación de su capacidad de adsorción frente a CO₂ y H₂S.

2.1 Preparación de la muestra ZIF-8+Na⁺

Se impregna ZIF-8 comercial (*Basolite® Z1200* o *2-Methylimidazole zinc salt*, adquirida en *Sigma-Aldrich Chemical Co.*, 99%) con una disolución de NaOH 0.1M para obtener ZIF-8+Na⁺

2.1.1 Preparación de la disolución de NaOH 0.1M

El procedimiento se ilustra en la *Figura 6*. Se pesa 0.1601 g de NaOH (*J.T. Baker*, 98.1%) y se disuelve en 7.5 mL de agua desionizada, la concentración de esta disolución es de 0.5 M. Para lograr la concentración de 0.1 M se realiza una dilución; se toman 2 mL de la disolución 0.5M y se aforan a 10 mL con agua desionizada.

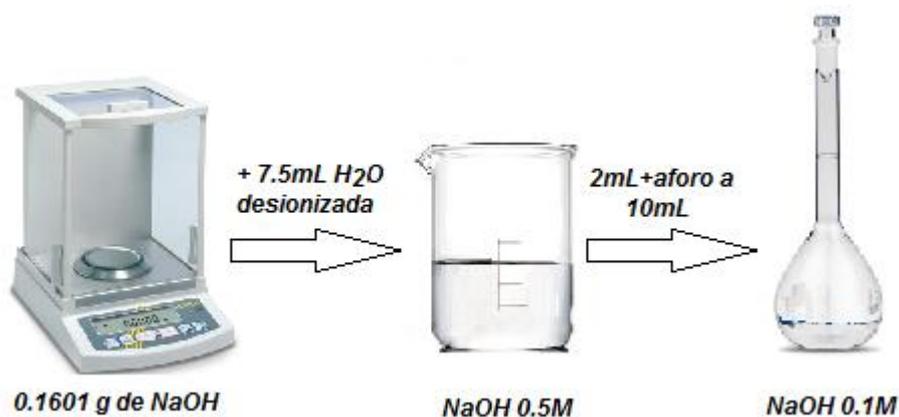


Figura 6. Esquema de preparación de disolución de NaOH 0.1M

2.1.2 Impregnación

Se pesan 0.5006 g de ZIF-8 comercial. Posteriormente, se agregan los 10 mL de la disolución de NaOH 0.1M y se deja en agitación moderada y sin calentamiento por aproximadamente 5 horas, tal y como se presenta en la *Figura 7*.



Figura 7. Esquema de impregnación con cationes Na⁺ de la ZIF-8 comercial.

2.1.3 Lavado y secado de la ZIF-8+Na⁺

Una vez transcurrido el tiempo de agitación, la mezcla obtenida se vierte en una cápsula de cerámica y con acetona (*Sigma Aldrich*, 99.9%), se arrastra cualquier residuo de muestra depositado en el fondo del vaso de precipitados. La cápsula se introduce en una estufa de la marca *WTB Binder* a 120 °C por 12 h para evaporar la cantidad de agua y residuos de acetona presentes en la muestra. Finalizado el tiempo de secado, se recupera el polvo fino y blanquecino de la cápsula de cerámica y se procede a su caracterización. La *Figura 8* ilustra el procedimiento descrito.



Figura 8. Lavado y secado de ZIF-8+Na⁺.

2.2 Caracterización de la ZIF-8 comercial y ZIF-8+Na⁺

La *Tabla 4* resume la información que cada técnica de caracterización empleada brindó sobre las muestras ZIF-8 y ZIF-8+Na⁺.

Tabla 4. Caracterización de las muestras

| Técnica de caracterización | Información que se busca |
|--|--|
| Absorción atómica | Concentración de Na |
| Difracción de Rayos X | Identificación de la fase cristalina |
| Análisis de Espectroscopía de Infrarrojo-ATR | Modificación estructural mediante el análisis de grupos funcionales |
| Fisorción de N ₂ | Propiedades texturales: área aparente específica, volumen y diámetro de poro |

2.2.1 Absorción atómica

Se realizó con la finalidad de corroborar la concentración de sodio de la muestra ZIF-8+Na⁺. La medición se llevó a cabo en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y la Industria (USAI-FQ-UNAM).

Para el análisis se emplea un espectrofotómetro de absorción atómica con flama y empleando el procedimiento interno PT-USAI-FQ-EA-002. Se emplea Cloruro de Potasio como supresor de ionización. La muestra fue tratada en horno de microondas marca *CEM modelo MDS 2000*, empleando HNO₃, HCl, HF (suprapuro) y H₃BO₄. La muestra fue diluida en un factor de 100

Para la calibración se emplea el estándar certificado High-Purity Standards QCS-27 Lote 1618935.



2.2.2 Difracción de rayos X

Se realiza el estudio con la finalidad de identificar la fase cristalina presente en las muestras. Las muestras se analizan en un difractómetro de la marca *Bruker modelo D2 Phaser* que utiliza una radiación $K\alpha$ de Cu ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) y está equipado con un filtro de Ni para evitar la contribución de $K\beta$. El equipo opera con una configuración θ - θ . Las mediciones se realizaron con un tamaño de paso 0.01° y un tiempo por paso de 0.5s.

De los difractogramas obtenidos de ZIF-8+Na⁺ y ZIF-8 comercial, se comparan la posición y la intensidad de los picos presentes. Asimismo, estos son comparados con el CIF (Crystallographic Information File), difractograma publicado en *The Cambridge Crystallographic Data Centre*. Esto con el fin de verificar si la impregnación de cationes de Na⁺ no afecta la estructura de la ZIF-8 comercial.

2.2.3 Análisis de Espectroscopía de Infrarrojo-ATR

Este análisis se realizó en un espectrofotómetro FT-IR marca *Thermo Nicolet modelo 6700* equipado con un aditamento de ATR. Para cada muestra se seleccionaron 16 barridos con resolución de 4 cm^{-1} utilizando el software OMNIC versión 9.

Cabe mencionar que, no se requirió de ningún tratamiento previo para las muestras, ZIF-8 y ZIF-8+Na⁺. Únicamente, antes de colocar la muestra sobre el aditamento ATR del equipo que cuenta con un cristal de germanio, éste se limpia perfectamente con alcohol y se realiza un background del ambiente. Posteriormente, se coloca una cantidad mínima de cada muestra sobre él y se registra el espectro.

2.2.4 Fisisorción de N₂

Se pesan aproximadamente 25 mg de cada muestra y se ponen en pretratamiento. Éste consiste en un procedimiento de desgasificación en vacío y calentamiento a velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar una temperatura constante de 120°C por aproximadamente 12 horas. Una vez transcurrido el tiempo de pretratamiento, las muestras se enfrían y se pesan nuevamente para determinar la masa neta.

Finalmente, las muestras se colocan en un analizador de fisisorción de nitrógeno de la marca *Micromeritics modelo Tristar Surface Area and Porosity Analyzer 3000*. Para la determinación de área específica se utiliza el método BET y para el volumen de poro, el método t-plot.

2.3 Capacidad de adsorción

En este apartado se describe el procedimiento para la adsorción/desorción dinámica de H₂S y CO₂ tanto en la ZIF-8 como en ZIF-8+Na⁺.

2.3.1 Preparación de la muestra

Tanto la ZIF-8 como la ZIF-8+Na⁺ se tamizaron utilizando mallas número 60 y 80 para obtener un tamaño de partícula común en los experimentos de adsorción.



2.3.2 Pretratamiento de la muestra y medición de flujos

La Figura 9 representa el esquema del sistema de adsorción a presión atmosférica en el que se realiza tanto el pretratamiento de la muestra como la adsorción/desorción de los gases: H_2S y CO_2 .

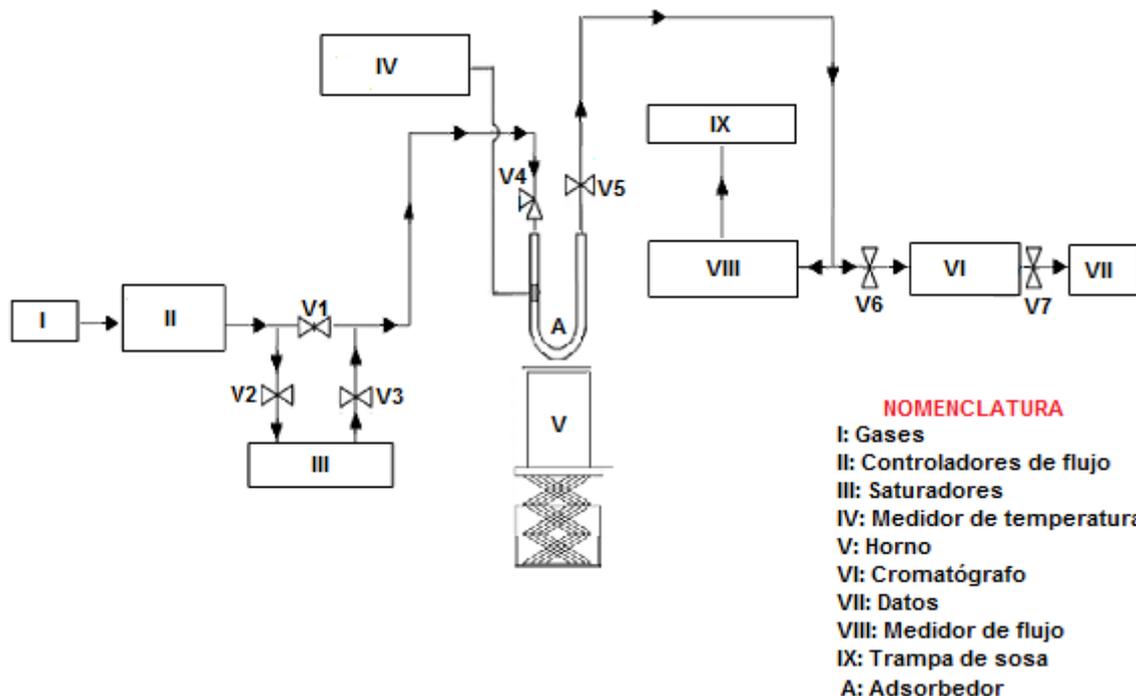


Figura 9. Sistema de adsorción-desorción.

Para el pretratamiento térmico se depositaron aproximadamente 50 mg de muestra tamizada en un adsorbedor de flujo continuo (A: tubo de vidrio en forma de "U" con un plato poroso donde se coloca la muestra). El adsorbedor se conecta al Sistema de Adsorción que está acoplado al sistema de calentamiento que consiste en un horno eléctrico y un controlador de temperatura de la marca *WEST modelo 4400*. La temperatura se monitorea con un termopar situado en la superficie externa del adsorbedor.

Tanto la MOF ZIF-8 comercial como la $ZIF-8+Na^+$ se sometieron a calentamiento ($200^{\circ}C$) en flujo de nitrógeno (17 mL/min) por 2 h. Una vez finalizado el tiempo de pretratamiento, se deja enfriar el adsorbedor hasta alcanzar temperatura ambiente (manteniendo el flujo de nitrógeno).

Concluido el tiempo de pretratamiento se realiza una inyección en el cromatógrafo de la marca *Hewlett Packard 5890 Series II*, que está acoplado al sistema de adsorción, haciendo pasar únicamente nitrógeno por el adsorbedor para retirar cualquier impureza que haya quedado atrapada en la línea. El cromatógrafo está equipado con una columna capilar ($30\text{m}\times 0.53\text{mm}\times 40\text{micrometros}$), una válvula de inyección automática y un detector de conductividad térmica.

Para identificar la presencia del gas de interés en la línea (H_2S o CO_2), se hace una inyección al cromatógrafo manteniendo las válvulas del adsorbedor cerrado (V4 y V5). Finalizado el tiempo de corrida del cromatógrafo (7 minutos) se cierran las válvulas de inyección (V6) y salida del cromatógrafo (V7) y se procede a medir el flujo del gas de interés. Cabe mencionar que los flujos están determinados por las concentraciones establecidas para cada gas.



Posteriormente, se cierra la válvula del gas, se deja pasar nitrógeno y se inicia una nueva corrida en el cromatógrafo para asegurar la eliminación del gas de interés en la línea.

2.3.3 Adsorción/desorción dinámica de H_2S y CO_2

La *Tabla 5* presenta las condiciones experimentales establecidas para realizar un ciclo de adsorción/desorción de H_2S .

Tabla 5. Condiciones experimentales para adsorción de H_2S

| | |
|----------------------|-------------------|
| Flujo total | 25 mL/min |
| Concentración | 5% v/v H_2S/N_2 |

La *Figura 10* resume el procedimiento ejecutado para la adsorción/desorción dinámica del H_2S .

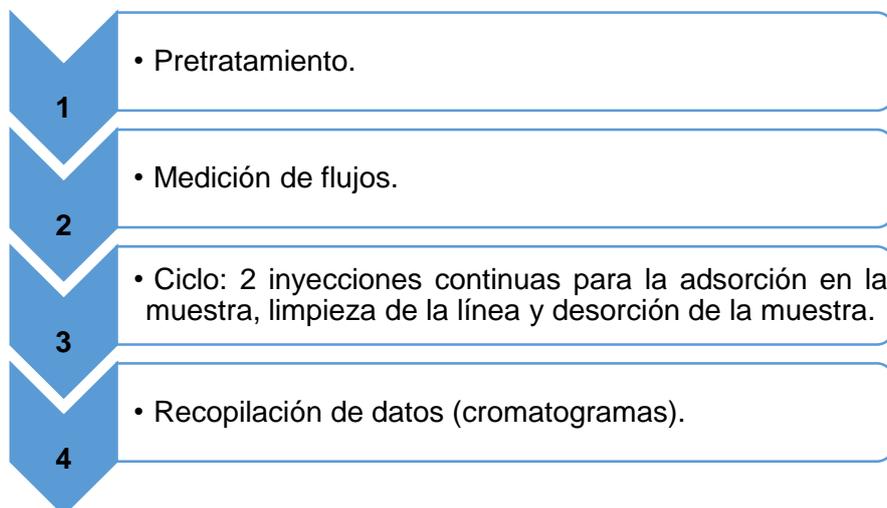


Figura 10. Procedimiento de adsorción/desorción dinámica.

Cabe mencionar que se considera que el área bajo la curva de los picos de los cromatogramas obtenidos es directamente proporcional a la concentración de H_2S . Por lo que, los datos de área de cada pico y el tiempo fueron recopilados para, posteriormente, realizar la cuantificación de la cantidad adsorbida o desorbida de gas. Un paso importante es determinar el tiempo muerto en el sistema, para lo cual se realizaron experimentos de referencia denominados "*blancos*" utilizando únicamente el adsorbedor y siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente.

Para la adsorción/desorción dinámica con CO_2 se aplica el mismo procedimiento descrito que para el caso de H_2S . Los parámetros considerados se resumen en la *Tabla 6*. Cabe mencionar que, estas concentraciones representan la cantidad mínima y máxima de CO_2 en el biogás de acuerdo con la *Tabla 3*.

Tabla 6. Condiciones experimentales para adsorción de CO_2

| | |
|------------------------|--|
| Flujo total | 25 mL/min |
| Concentraciones | 50% v/v CO_2/N_2 30% v/v CO_2/N_2 |



Se realizó un análisis de Infrarrojo con aditamento ATR para evaluar la estabilidad estructural después de la prueba de adsorción en cada muestra.

2.4 Estabilidad estructural en presencia de agua

Para conocer la estabilidad estructural, tanto de la muestra ZIF-8 como de ZIF-8+Na⁺ en presencia de humedad, se introdujeron aproximadamente 10 Torr de presión de vapor de agua durante 15 minutos en cada muestra y posteriormente se registró un espectro FT-IR para evaluar los posibles cambios en los grupos funcionales que se encuentran en su estructura.

El procedimiento empleado es el siguiente: se colocan aproximadamente 50 mg de muestra en el adsorbedor y se da el pretratamiento descrito en la sección 4.3.2 (*Pretratamiento de la muestra y medición de flujos*). Posteriormente, se ajusta la temperatura en los saturadores (*Figura 9*) que cumple con la presión de vapor seleccionada. Una vez alcanzada, se deja pasar una corriente de nitrógeno saturada con vapor de agua (17mL/min) por 15 minutos en la muestra. Finalmente, se realiza un análisis espectroscopía de Infrarrojo-ATR.

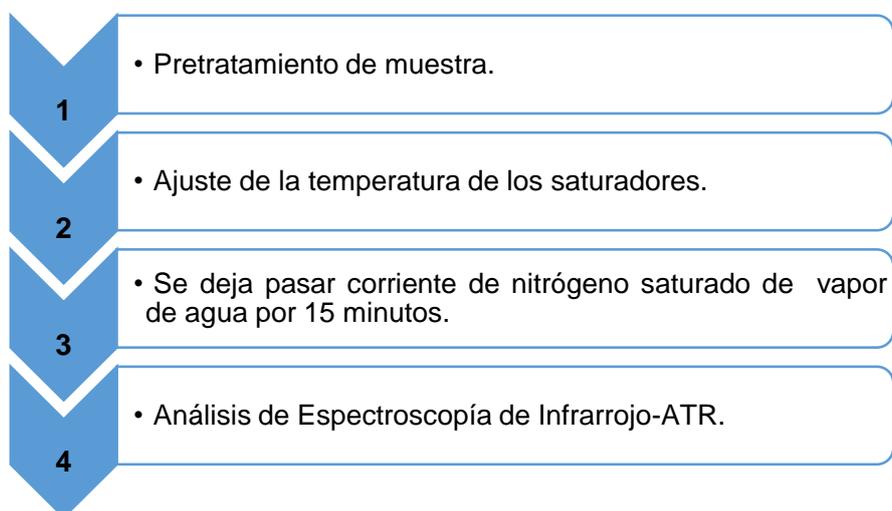


Figura 11. Procedimiento para determinar la estabilidad estructural de la muestra en presencia de agua.



CAPÍTULO 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan, en primer lugar, los resultados de la caracterización fisicoquímica de las muestras ZIF-8 comercial y ZIF-8+Na⁺. Posteriormente, se analizarán las curvas de rompimiento y la capacidad de adsorción de H₂S y CO₂ en las muestras estudiadas para finalizar con las pruebas de estabilidad estructural en agua.

3.1 Caracterización de ZIF-8 y ZIF-8+Na⁺

3.1.1 Absorción atómica

La *Tabla 7* presenta los resultados del análisis de absorción atómica que se realizó para la muestra ZIF-8+Na⁺.

Tabla 7. Concentración de Na

| Muestra | Nominal (µg/g muestra) | Experimental (µg/g muestra) |
|-----------------------|---------------------------|--------------------------------|
| ZIF-8+Na ⁺ | 48200 | 11370 |

La concentración de sodio nominal es 4.2 veces superior a la experimental. Esto significa que sólo el 1.1% en peso de los cationes sodio logró incorporarse en ZIF-8. Más adelante, se presentan los resultados de la caracterización textural de la muestra dopada en la que se presenta un aumento significativo en los tres parámetros que son área específica aparente BET, volumen y tamaño de poro.

Un análisis del contenido de sodio en la disolución permitiría corroborar la capacidad de impregnación de Na en la muestra. Sin embargo, durante el proceso de agitación, el material prácticamente se vuelve imperceptible en la disolución debido a lo fino de las partículas. Para evitar que el rendimiento del procedimiento no se viera afectado, se vertió la disolución en una cápsula de porcelana y se introdujo a una estufa para que el líquido se evaporara tal y como se describe en la metodología.

3.1.2 Difracción de Rayos X

Los difractogramas de la ZIF-8 comercial de la muestra impregnada con cationes Na⁺ y el obtenido de la ficha cristalográfica (*The Cambridge Crystallographic Data Centre*) se presentan en la *Figura 12*. Se observa que la posición de los picos coincide en los tres casos lo que indica que la incorporación de cationes sodio no afecta la estructura cristalina de la ZIF-8 comercial. Este resultado está de acuerdo con lo reportado en la literatura donde se concluyó que los cationes metálicos univalentes no presentan ningún efecto sobre la estructura de ZIF-8 (*Zhang, L. et. al., 2011*).

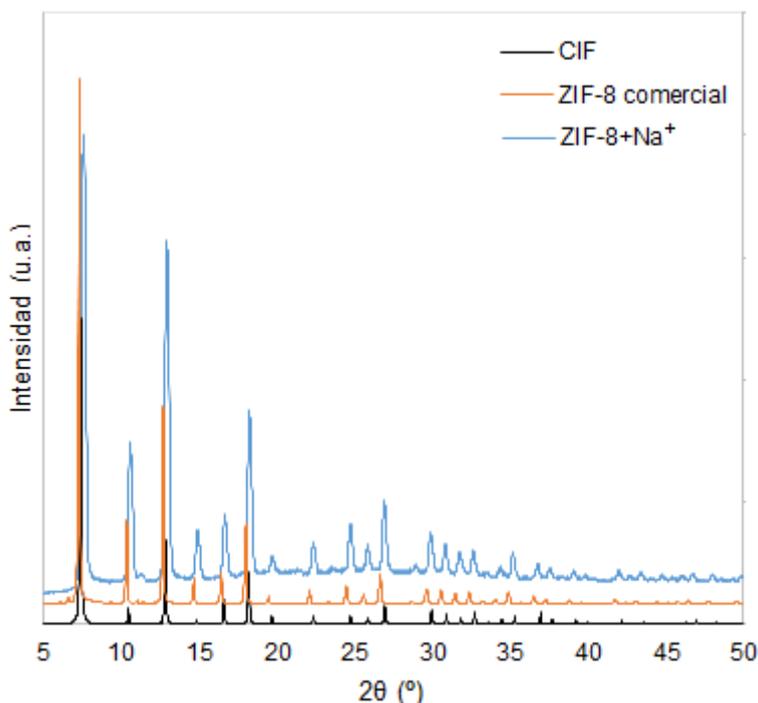


Figura 12. Difractograma de ZIF-8, ZIF-8+Na⁺ y difractograma de referencia.

Con los resultados de absorción atómica (concentración de Na) y difracción de rayos X se puede concluir que la impregnación de ZIF-8 con cationes sodio en disolución de NaOH 0.1M es posible (1.1%p/p) y no afecta la estructura cristalina de la muestra.

3.1.3 Análisis de Espectroscopía de Infrarrojo ATR

En el presente estudio se realizó el análisis de estructura mediante espectroscopia FTIR con aditamento de ATR con el fin de identificar si después de la incorporación de cationes sodio en la ZIF-8 se tenía algún cambio en las vibraciones relacionadas con grupos funcionales característicos de esta muestra.

La asignación completa de las bandas IR observadas en la *Figura 13* es difícil debido a la naturaleza compleja de la estructura de ZIF-8. Sin embargo, la mayoría de las bandas de absorción están asociadas con las vibraciones de las unidades de imidazol y, por lo tanto, pueden describirse en función del origen de los enlaces.

El espectro IR de la ZIF-8 es comparable con lo encontrado en la literatura acerca de este material por lo cual se pueden hacer las siguientes afirmaciones (*Hu et. al., 2011*).

- Las bandas en 3135 y 2929 cm^{-1} se atribuyen a vibraciones de estiramiento C-H relacionadas con la sección aromática y alifática del imidazol, respectivamente.
- La banda en 1587 cm^{-1} se puede asignar específicamente al modo de estiramiento C=N, mientras que las bandas intensas en la región entre 1350–1500 cm^{-1} están asociadas con el estiramiento del anillo. Las bandas en la región < 1350 cm^{-1} se asignan a las vibraciones de flexión del anillo en el plano.

Al comparar el espectro obtenido para la ZIF-8+Na⁺ con el de la muestra comercial se puede apreciar a simple vista que son muy similares, sin embargo, un análisis más cuidadoso permite ver que existen algunas diferencias.



- En el caso de la ZIF-8+Na⁺ se observa la señal característica de CO₂ gas (región 2300-2280 cm⁻¹) del ambiente.
- Un aumento de la región entre 920-1020 cm⁻¹ permite identificar una disminución de la intensidad de la banda localizada en 945 cm⁻¹ que se asocia a las vibraciones de flexión en el plano del anillo de imidazol cuando se dopa la muestra con cationes de sodio.

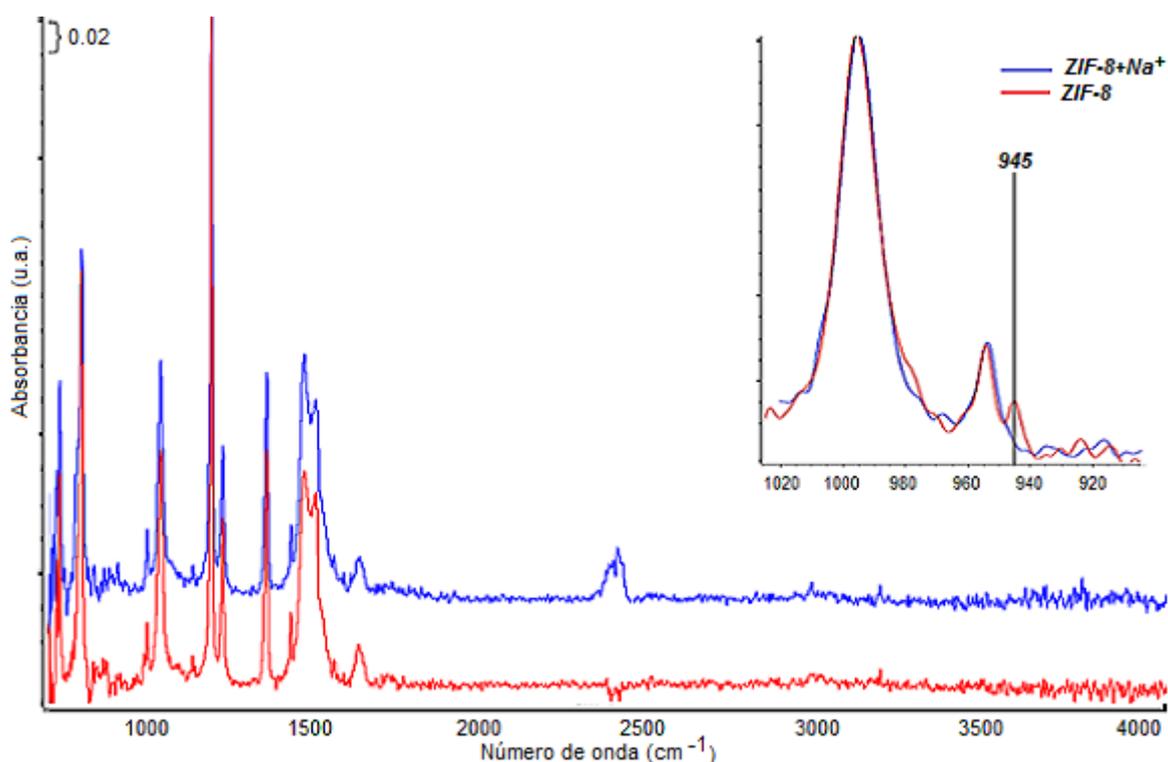


Figura 13. Espectros Infrarrojo ATR a temperatura ambiente.

Con los resultados obtenidos, se puede afirmar que la incorporación de Na⁺ en ZIF-8 no generó cambios que comprometan la estabilidad estructural de la muestra dopada. El cambio principalmente observado después de la incorporación de Na en la muestra se relaciona con la flexión del anillo de imidazol y por ello, la disminución de la banda 945 cm⁻¹. Esta diferencia observada permite suponer que la incorporación de los cationes de Na⁺ se realiza en el anillo aromático.

3.1.4 Fisisorción de N₂

El área superficial, tamaño y volumen de poros son parámetros importantes en la caracterización de materiales porosos porque se relacionan con la naturaleza de los fenómenos de transporte como lo es la velocidad de difusión. Estas características a su vez pueden favorecer o perjudicar la selectividad en reacciones catalíticas.

La *Tabla 8* resume el resultado del análisis de fisisorción de nitrógeno tanto para la muestra comercial como para la muestra impregnada con sodio. Hubo un aumento en el área superficial BET del 28% que se puede asociar al ligero incremento en el volumen y tamaño de poro.



Tabla 8. Propiedades texturales

| Muestra | Área superficial BET (m ² /g) | Volumen de poro (cm ³ /g) | Tamaño promedio de poro (Å) |
|-----------------------|--|--|-----------------------------------|
| ZIF-8 comercial | 1687 | 0.74 | 20 |
| ZIF-8+Na ⁺ | 2162 | 0.95 | 22 |

Existen distintas herramientas para describir adecuadamente la adsorción en microporos, por ejemplo, la teoría de funcional de la densidad recientemente desarrollada, las simulaciones de Monte Carlo, la técnica de dinámica molecular y el método Nguyen y Do. En este caso, se recurre al método *t-plot* que es una técnica bien conocida que permite determinar los volúmenes micro y / o mesoporosos y el área de superficie específica de una muestra en comparación con una isoterma de adsorción de referencia de un material no poroso que tiene la misma superficie química (Galarneau *et. al.*, 2014).

Con respecto a las isotermas de adsorción, la *Figura 14* y la *Figura 15* corresponden a las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno de la ZIF-8 y ZIF-8+Na⁺, respectivamente. Los resultados obtenidos en el caso de la ZIF-8, de acuerdo a la clasificación IUPAC, es una isoterma del tipo I, típica de materiales microporosos lo que resulta ser consistente con los informes en la literatura (Zhang, Z. *et. al.*, 2011).

En cuanto a la ZIF-8+Na⁺, el aumento en el tamaño de poro estrictamente colocaría al material en la categoría de mesoporoso, sin embargo, se observa que la curva de adsorción sigue siendo del tipo I.

En estas isotermas el trayecto de desorción no es el mismo que la adsorción por lo que se observa un ciclo de histéresis debido al llenado y vaciado de los poros por capilaridad. La ZIF-8 presenta histéresis en el rango de presión relativa 0.4-1 bar. Comparando la forma de la isoterma de adsorción-desorción con la clasificación de la IUPAC se puede asociar a una histéresis tipo H₄ propia de sólidos que contienen mesoporos o aglomerados de partículas formando poros con tamaño uniformes menores a 2 nm.

Los resultados obtenidos del estudio de DRX demostraron que está presente la fase cristalina de la muestra ZIF-8 por lo que la existencia de mesoporos se puede atribuir a los espacios entre partículas aglomeradas.

Para la muestra ZIF-8+Na⁺, *Figura 15*, el trayecto de adsorción es prácticamente el mismo que el de desorción por lo que la histéresis no existe y resulta equiparable con resultados reportados en estudios de ZIF-8 (Lee *et. al.*, 2015).

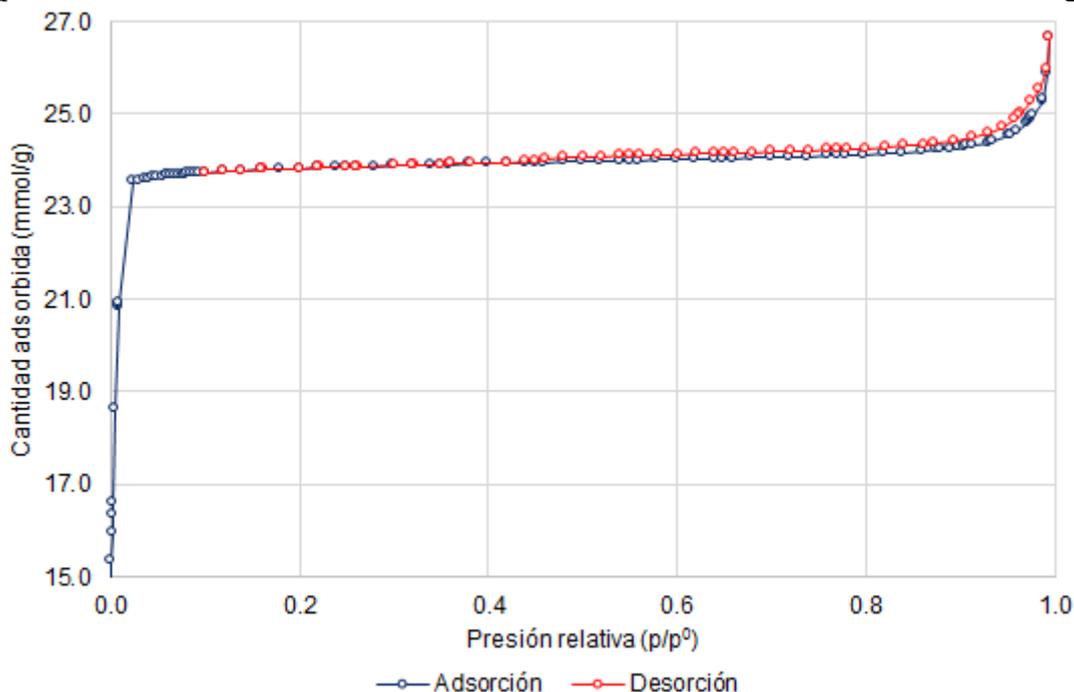


Figura 14. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno para ZIF-8.

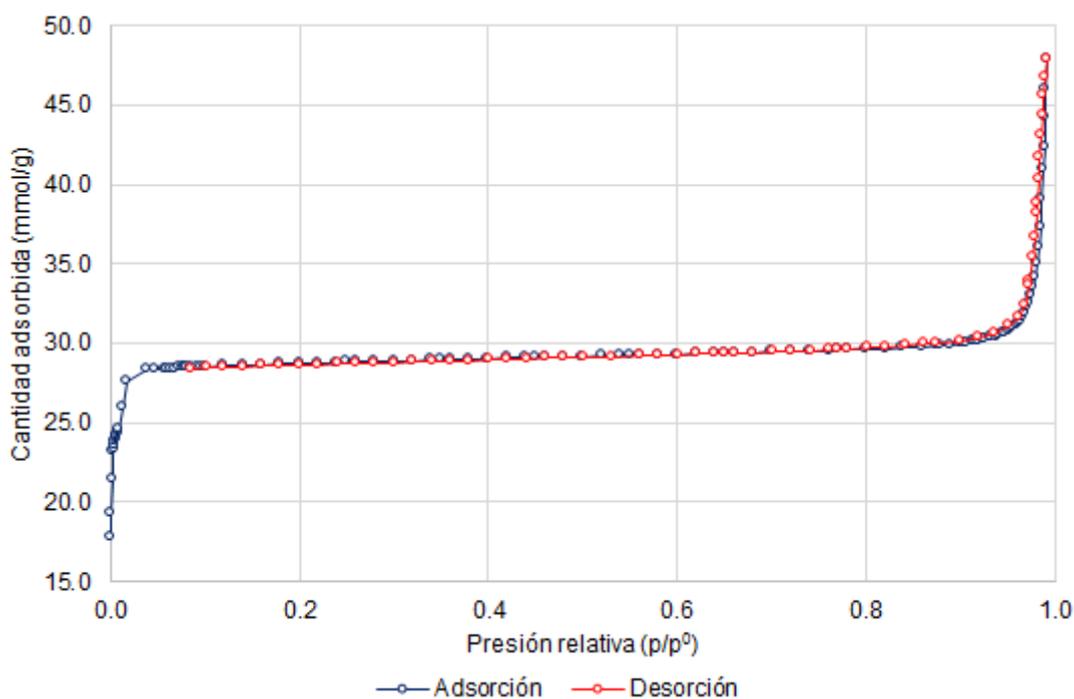


Figura 15. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno para ZIF-8+Na⁺.

En resumen, la ZIF-8 es un material microporoso con área superficial alta que presenta una isoterma de adsorción tipo I y, un ligero ciclo de histéresis tipo H₄. Con relación a la ZIF-8+Na⁺, exhibe un comportamiento semejante, isoterma tipo I, sin embargo, no presenta histéresis. El aumento en el área superficial observado se puede asociar a la disminución de las interacciones entre los anillos aromáticos de la estructura del imidazol al incorporar los cationes Na⁺.



3.2 Capacidad de adsorción/desorción con H₂S

3.2.1 ZIF-8 comercial

La capacidad de adsorción/desorción con H₂S se determinó para la muestra comercial utilizando una concentración de 5%v/v (H₂S/N₂). La *Figura 16* corresponde a la curva de adsorción de H₂S para ZIF-8. Tal y como se observa, la saturación de la muestra con H₂S a la concentración seleccionada demora aproximadamente 4.7 minutos (tiempo de rompimiento). A partir de este momento, la cantidad capturada del gas es prácticamente constante.

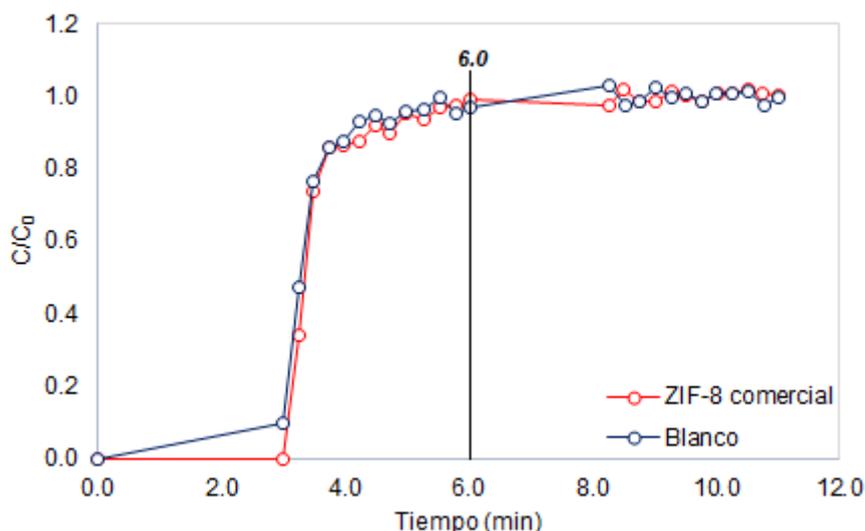


Figura 16. Curva de adsorción de H₂S a 5% v/v para ZIF-8 comercial y referencia (blanco) a 25°C y 1 bar.

Las curvas de adsorción de H₂S de la *Figura 16* para la muestra ZIF-8 comercial y la referencia tienen casi el mismo comportamiento, indicando que el área comprendida entre las curvas es insignificante; área que es proporcional a la cantidad adsorbida de gas. Después de la adsorción de H₂S, se hace pasar una corriente de nitrógeno para realizar la desorción a temperatura y presión ambiente. La desorción es un parámetro importante para determinar la facilidad con la que los poros de la muestra pueden liberar la cantidad de gas acumulado lo que permitiría regenerar el material a condiciones ambiente sin uso adicional de energía.

A partir de los valores obtenidos con las curvas, se realizó la cuantificación de la cantidad de H₂S por gramo de muestra, así como, el porcentaje de desorción, los valores obtenidos se resumen en la *Tabla 9*.

Tabla 9. Adsorción/desorción de H₂S a 5% v/v en ZIF-8 comercial

| | |
|--|------|
| Masa de ZIF-8 (mg) | 50.1 |
| Área del blanco (% v min) | 13.0 |
| Área de ZIF-8 (% v min) | 12.6 |
| Área blanco – ZIF-8 (% v min) | 0.4 |
| Tiempo de rompimiento (min) | 6.0 |
| Adsorción de H ₂ S (mmol/g) | 1.6 |
| Desorción de H ₂ S (mmol/g) | 0.5 |



El tiempo de rompimiento, la cantidad adsorbida de H_2S y el porcentaje de desorción de H_2S serán tomados como valores de referencia para comparar los resultados obtenidos con la muestra modificada con los cationes de sodio.

Los resultados anteriores muestran claramente que este material no es un buen candidato para la adsorción de H_2S , esto está de acuerdo con lo reportado en la literatura (Liu J. et al, 2017). Sin embargo, en el presente trabajo de investigación se busca mejorar sus propiedades de adsorción pues tiene la característica de ser estable en presencia de agua, molécula que está presente en corrientes de biogás y en los efluentes de gases de combustión por lo que se requiere que adicionalmente de sus propiedades de adsorción, sea estable estructuralmente en presencia de agua.

3.2.2 ZIF-8+Na⁺

Los experimentos de adsorción de H_2S en la muestra ZIF-8+Na⁺ se realizaron bajo las mismas condiciones que en el caso de la ZIF-8 comercial (temperatura ambiente y presión atmosférica). En este caso, la Figura 17 corresponde a la curva de adsorción de H_2S que se obtuvo en el primer ciclo.

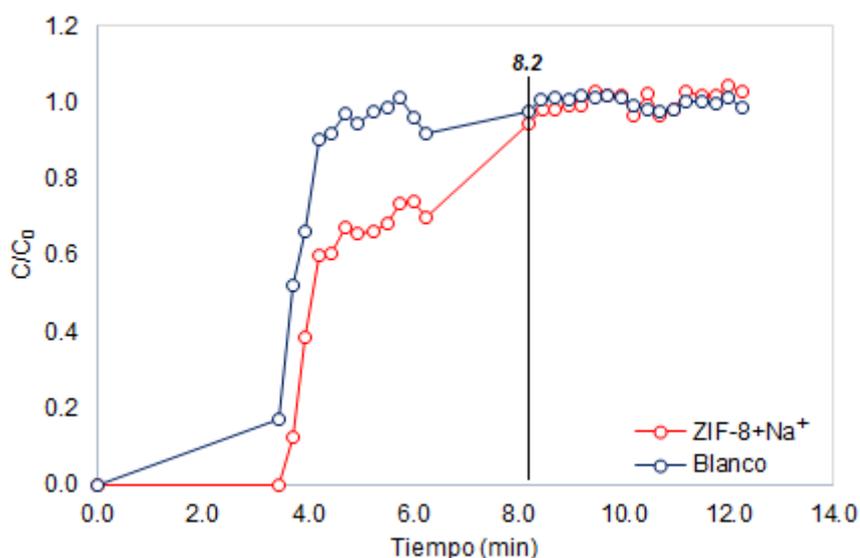


Figura 17. Curva de adsorción de H_2S 5%v/v para ZIF-8+Na⁺ y referencia (blanco) a 25°C y 1 bar.

De esta figura es evidente que la presencia de cationes sodio en ZIF-8 causa un cambio significativo en el tiempo de saturación de la muestra, lo que indica que se tiene un material con una mayor capacidad de adsorción de H_2S siendo ésta de 11.8 mmol/g. Esto puede atribuirse al aumento en el área superficial BET (28%) asociado a un incremento en el volumen de poro y tamaño de poro lo que significa que hay más espacio para la retención de moléculas de H_2S . Sin embargo, se debe considerar que se generan nuevos sitios de adsorción al adsorberse el H_2S debido a la formación de puentes de hidrógeno que a su vez atraen otras moléculas de H_2S .

Idealmente se busca que estos materiales además de ser estables estructuralmente, mantengan su capacidad de adsorción aun después de su uso continuo (ciclos de adsorción y desorción). Precisamente, con el objeto de evaluar esta capacidad en la ZIF-8+Na⁺ se realizó un segundo ciclo. Estos resultados se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10. Ciclos de adsorción/desorción de H_2S 5% v/v para ZIF-8+ Na^+

| | Ciclo 1 * | Ciclo 2 |
|---------------------------------------|-----------|---------|
| Activación** | Sí | Sí |
| Masa (mg) | 71.8 | 69.0 |
| Área del blanco (% v min) | 20.7 | 14.0 |
| Área de ZIF-8+ Na^+ (% v min) | 15.6 | 10.4 |
| Área blanco – ZIF-8+ Na^+ (% v min) | 5.1 | 3.6 |
| Tiempo de rompimiento (min) | 8.2 | 6.3 |
| Adsorción de H_2S (mmol/g) | 11.8 | 8.8 |
| Desorción de H_2S (mmol/g) | 2.8 | 2.2 |

* Nota: La muestra que se utilizó en el primer ciclo se recuperó y reutilizó en el siguiente.

**La activación se realizó a 200°C por 2 horas y flujo de nitrógeno.

La *Figura 18* muestra la comparación de la cantidad de H_2S adsorbida por la muestra comercial comparada con los ciclos realizados para la muestra impregnada con los cationes sodio. En el primer ciclo realizado para ZIF-8+ Na^+ se mejoró en 7.4 veces la capacidad de adsorción con respecto a la muestra ZIF-8.

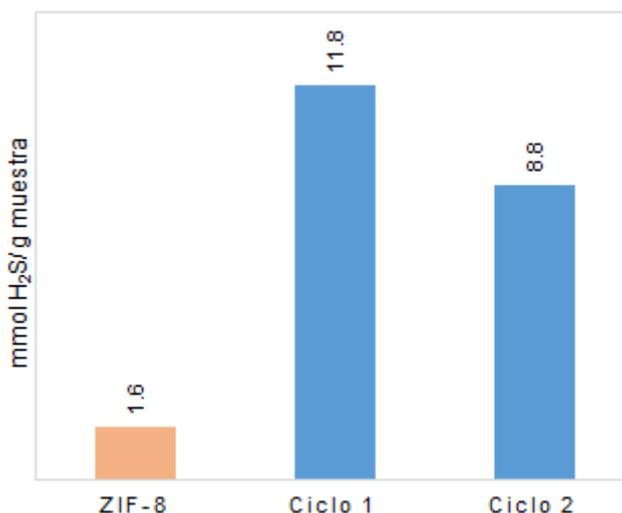


Figura 18. Comparación de la capacidad de adsorción de H_2S entre ZIF-8 y ZIF-8+ Na^+ .

Posteriormente, en el *Ciclo 2* pese a que se le dio el tratamiento previo a la muestra (calentamiento a 200°C y flujo de nitrógeno) la capacidad de adsorción disminuyó en un 25% esto debido a que parte del H_2S adsorbido en el primer ciclo quedó atrapado dentro de los poros. Sin embargo, el valor sigue siendo 5.5 veces superior en comparación con la muestra comercial.

La capacidad de adsorción de un gas en un sorbente sólido depende principalmente de las interacciones sorbente-adsorbato como fuerzas de dispersión y repulsión que también dependen de la polarización de las moléculas de adsorbato. Por lo que, el comportamiento de adsorción del adsorbato se atribuye según la polarización e interacción del gas con el sorbente. En este caso, parte de la mejora en la capacidad de adsorción se puede adjudicar



a que la polaridad de la estructura de la ZIF-8 aumentó con la impregnación de los cationes Na^+ haciendo que la interacción sorbente-adsorbato también se incrementara.

El dopaje de la MOF ZIF-8 con una concentración de 1.1% en peso de cationes sodio incrementa 7.4 veces su capacidad de adsorción de H_2S con respecto a la muestra comercial. Se encontró que no es suficiente hacer pasar sólo una corriente de nitrógeno a temperatura ambiente para liberar todo el H_2S adsorbido, sino que se requiere emplear calentamiento y flujo de nitrógeno para *reactivar* la muestra. Cabe destacar que, la capacidad no es recuperable al 100% pues tal y como se muestra en la *Tabla 10*.



3.3 Capacidad de adsorción/desorción con CO₂

3.3.1 ZIF-8 comercial

Al igual que en el caso de H₂S, se realizó una prueba de sorción para la muestra comercial utilizado CO₂ ya que es otra de las moléculas de interés que se requiere retener para incrementar el contenido de calor de una corriente de biogás. En este caso se seleccionaron dos concentraciones, la primera corresponde a la máxima concentración (50%) que puede contener el biogás y la segunda, cercana a la mínima concentración (28%). Cabe mencionar que, para cada concentración, se utilizó una muestra a la que no se le había hecho ninguna adsorción previa.

La *Figura 19* corresponde a la curva de adsorción de CO₂ 50% v/v en la que se observa que el tiempo de saturación de la muestra es de 4.1 minutos y corresponde a una cantidad adsorbida de 1.8 mmol de CO₂/g de muestra. Este último valor es semejante al que se obtiene con la concentración menor de CO₂ con la diferencia de que el tiempo de rompimiento aumenta a 5.5 minutos.

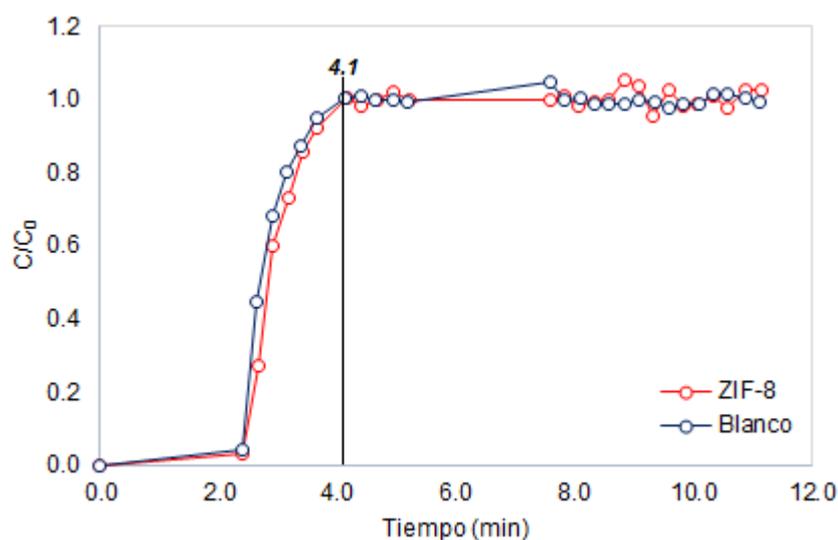


Figura 19. Curva de adsorción de CO₂ 50% v/v para ZIF-8 y referencia (blanco) a 25 °C y 1 bar

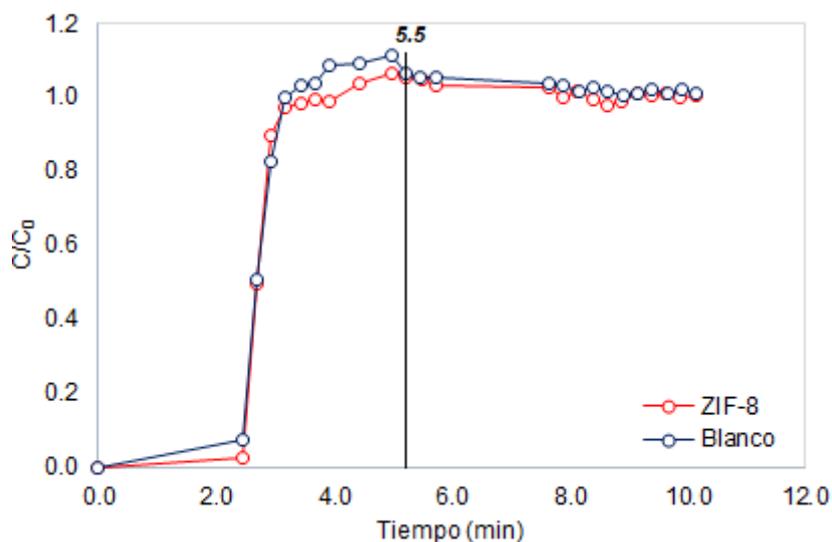


Figura 20. Curva de adsorción de CO₂ 28% v/v para ZIF-8 y referencia (blanco) a 25°C y 1 bar.



Los datos obtenidos se resumen en la *Tabla 10*. Nuevamente, serán tomados como referencia para medir la mejora en la capacidad de adsorción de la ZIF-8 impregnada con los cationes sodio.

Tabla 11. Capacidad de adsorción/desorción de CO₂ 50% v/v para ZIF-8

| | Concentración | Concentración |
|---------------------------------------|---------------|---------------|
| | 50% v/v | 28% v/v |
| Masa de ZIF-8 (mg) | 62.2 | 71.0 |
| Área del blanco (% v min) | 115.1 | 90.9 |
| Área de ZIF-8 (% v min) | 108.7 | 86.7 |
| Área blanco – ZIF-8 (% v min) | 6.4 | 4.2 |
| Tiempo de rompimiento (min) | 4.1 | 5.5 |
| Adsorción de CO ₂ (mmol/g) | 1.8 | 1.9 |
| Desorción de CO ₂ (mmol/g) | 1.1 | 1.0 |

La cantidad de CO₂ adsorbida es semejante con lo que está reportado en la literatura (*Mohajer et. al., 2019* reportan una cantidad adsorbida de 0.7 mmol/g a 298K y 120kPa). A diferencia del H₂S, la cantidad de CO₂ que es posible desorber es significativamente mayor. Se espera que la capacidad de adsorción también se incremente con la adición de los cationes Na⁺.

3.3.2 ZIF-8+Na⁺

Al igual que en el caso de la ZIF-8 comercial, se realizaron adsorciones/desorciones utilizando las mismas concentraciones de CO₂ que para la muestra comercial usada como referencia. Las *Figuras 21* y *22* corresponden a las curvas de adsorción de ZIF-8+Na⁺ para CO₂ a una concentración de 50% y 28% respectivamente. Posteriormente, en la *Tabla 12* se presentan los resultados obtenidos para ambas concentraciones, 50% y 28%.

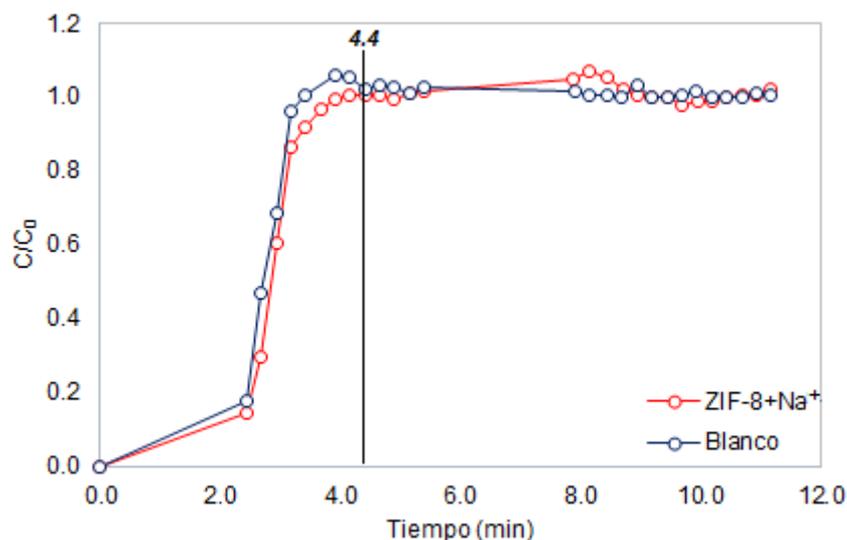


Figura 21. Curva de adsorción de CO₂ 50% v/v para ZIF-8+Na⁺ y referencia (blanco) a 25°C y 1 bar.

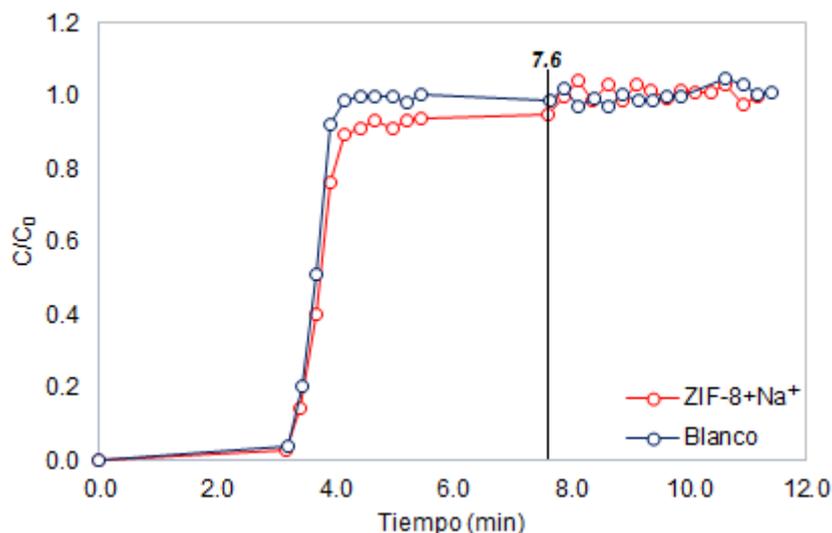


Figura 22. Curva de adsorción de CO₂ 28% v/v para ZIF-8+Na⁺ y referencia (blanco) a 25°C y 1 bar.

Comparando la forma de las curvas de adsorción/desorción de la ZIF-8+Na⁺ con la ZIF-8 comercial, no se observan diferencias. En las curvas de adsorción, hubo un ligero aumento en el tiempo de rompimiento (3.2 minutos) para ZIF-8+Na⁺. El área comprendida entre las curvas es significativamente mayor (30%) lo que repercute en un aumento de la capacidad de adsorción de CO₂ en la muestra tal y como se observa en la *Tabla 12*.

Tabla 12. Capacidad de adsorción/desorción de CO₂ 50% v/v para ZIF-8+Na⁺

| | Concentración | |
|---|---------------|---------|
| | 50% v/v | 28% v/v |
| Cantidad de ZIF-8+Na ⁺ (mg) | 59.5 | 60.1 |
| Área del blanco (% v min) | 135.5 | 110.3 |
| Área de ZIF-8+Na ⁺ (% v min) | 126.5 | 104.0 |
| Área blanco – ZIF-8+Na ⁺ (% v min) | 9.0 | 6.3 |
| Tiempo de rompimiento (min) | 4.4 | 7.6 |
| Adsorción de CO ₂ (mmol/g) | 2.5 | 3.0 |
| Desorción de CO ₂ (mmol/g) | 1.3 | 1.2 |

Comparando los resultados obtenidos para una concentración de 50% v/v, la MOF ZIF-8+Na⁺ mejoró 1.4 veces la cantidad adsorbida de CO₂ y el tiempo en que la muestra se satura por completo únicamente mejoró en 0.3 minutos.

En cambio, para la concentración de 28% tal cantidad presentó una mejora de 1.6 veces con respecto a la ZIF-8 comercial y un aumento de aproximadamente 2.4 minutos en el tiempo de rompimiento.

En cuanto al porcentaje de desorción, no se observó ningún cambio, tanto para la ZIF-8 comercial como para la ZIF-8+Na⁺, aparentemente la muestra sólo es capaz de desorber aproximadamente 1mmol/g de muestra. La *Figura 23* ejemplifica gráficamente los resultados.

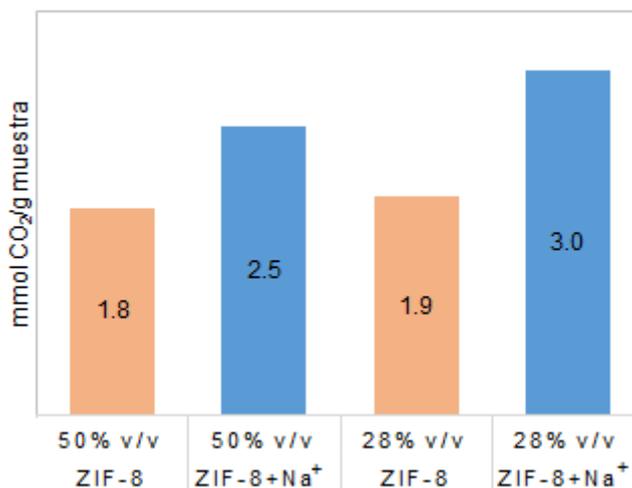


Figura 23. Comparación de la capacidad de adsorción de CO₂ entre ZIF-8 y ZIF-8+Na⁺.

Los resultados obtenidos para la adsorción de CO₂ en ZIF-8+Na⁺ permiten concluir que la incorporación de cationes sodio en la MOF ZIF-8 incrementa en promedio 1.5 veces la cantidad adsorbida de CO₂. El tiempo de rompimiento es el parámetro en el que se observó mayor cambio, para la concentración de 28% se alcanza un máximo de 7.6 minutos antes de que la muestra se sature, esto se puede atribuir a que al haber aumentado el volumen de poro haya más espacio dentro para que puedan ser retenidas las moléculas de gas. La cantidad desorbida en todos los casos comparado con lo adsorbido es un valor considerablemente bueno que da indicios de que este material, probablemente, al ser utilizado en ciclos conserve su capacidad de adsorción.

3.4 Pruebas de estabilidad estructural después de la adsorción de H_2S y CO_2

Evaluar la estabilidad estructural de las muestras después de la adsorción de los gases es importante para determinar hasta qué punto ésta se mantiene intacta después de la adsorción de las moléculas de interés. Para lo cual se realizaron pruebas de análisis de infrarrojo ATR a temperatura ambiente y se compararon los espectros de las muestras originales con los obtenidos después de la adsorción de los gases.

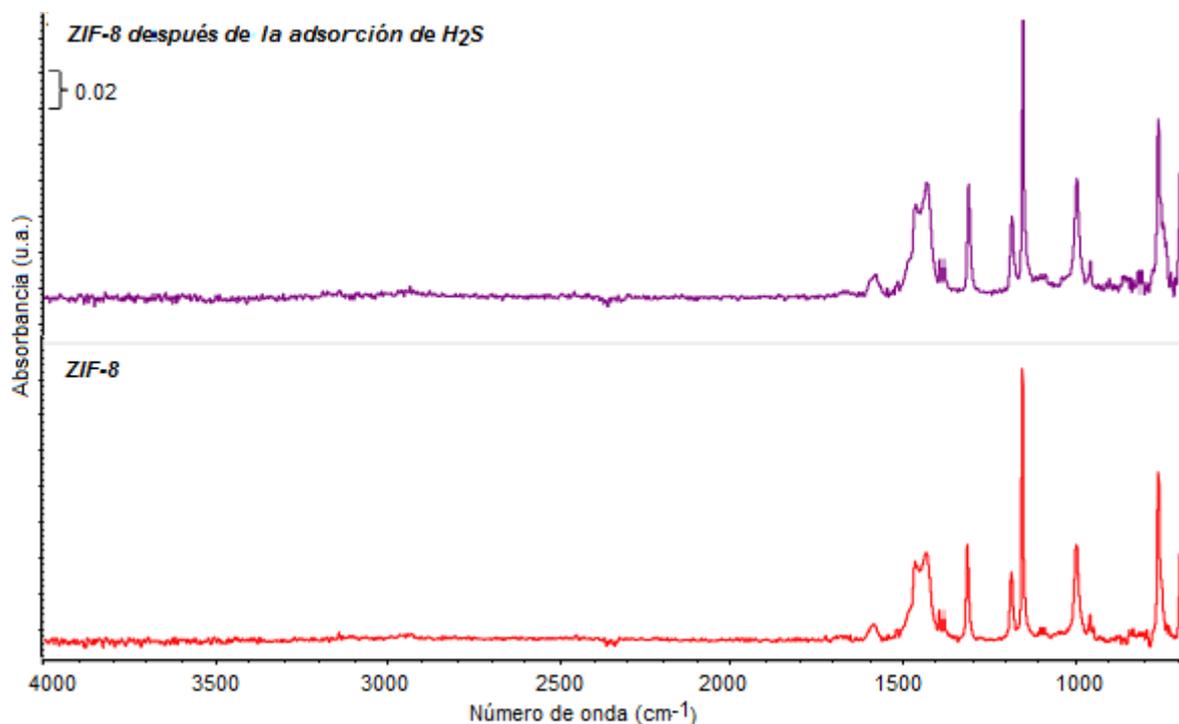


Figura 24. Espectros FTIR-ATR de ZIF-8 antes y después de la adsorción de H_2S .

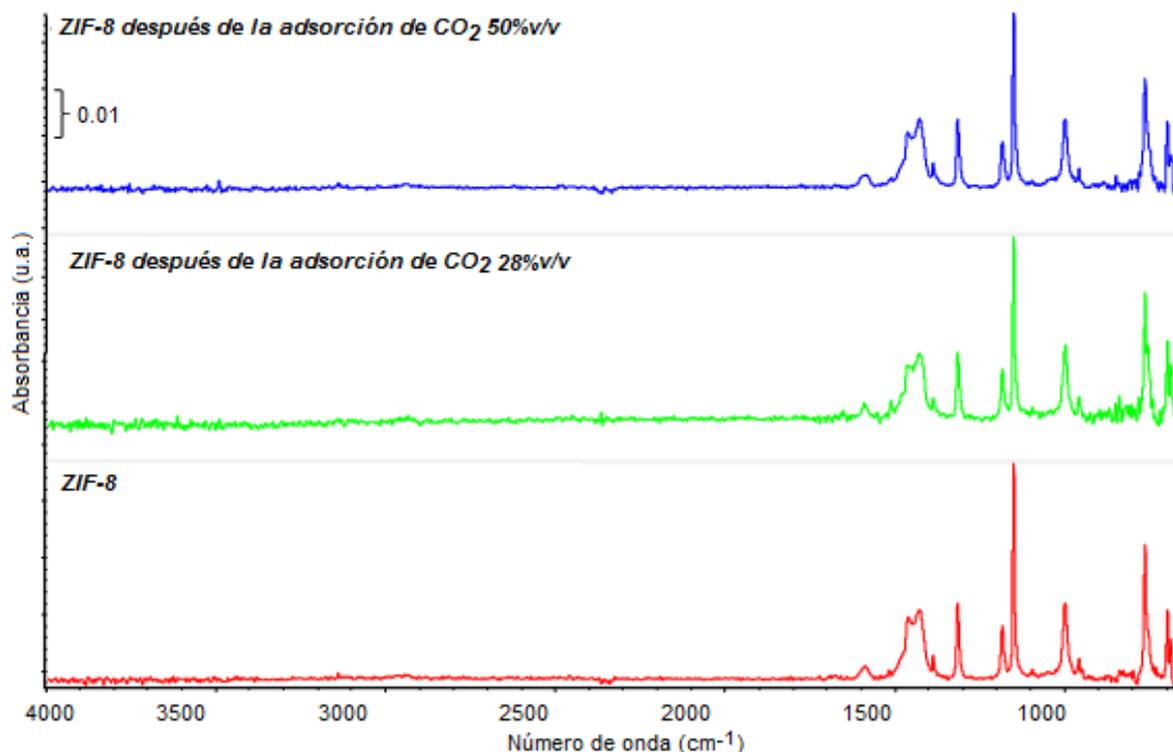


Figura 25. Espectros FTIR-ATR de ZIF-8 antes y después de la adsorción de CO_2 a diferentes concentraciones.

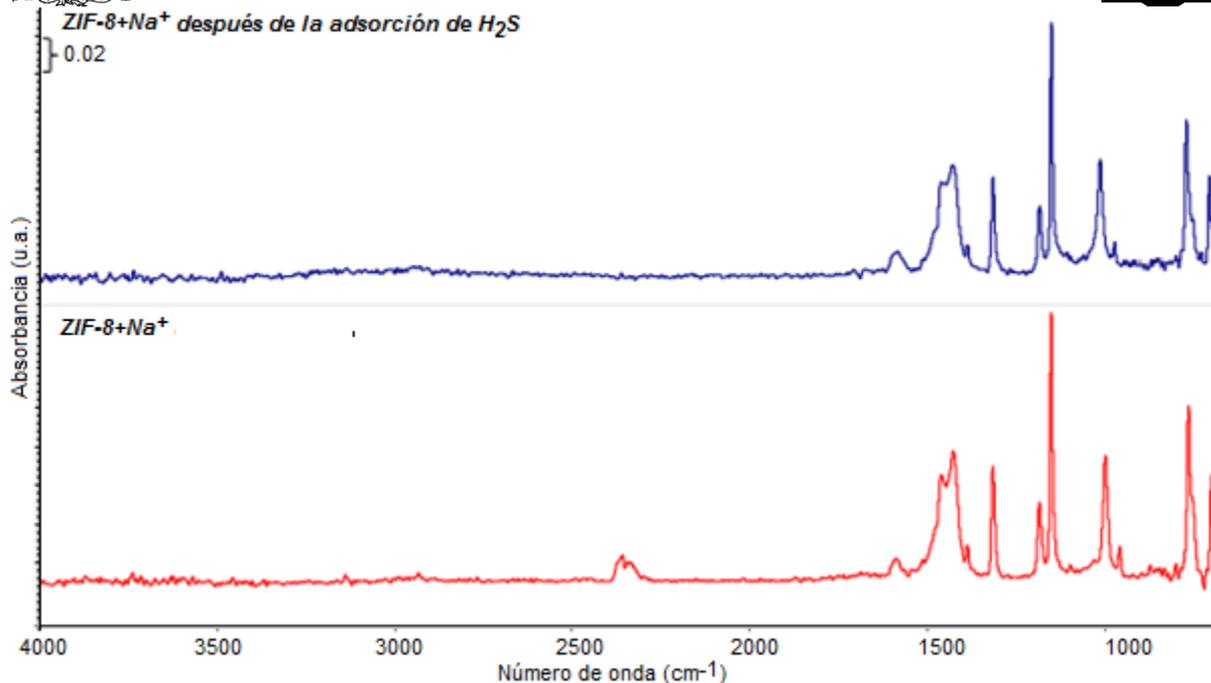


Figura 26. Espectros FTIR-ATR de ZIF-8+Na⁺ antes y después de la adsorción de H₂S.

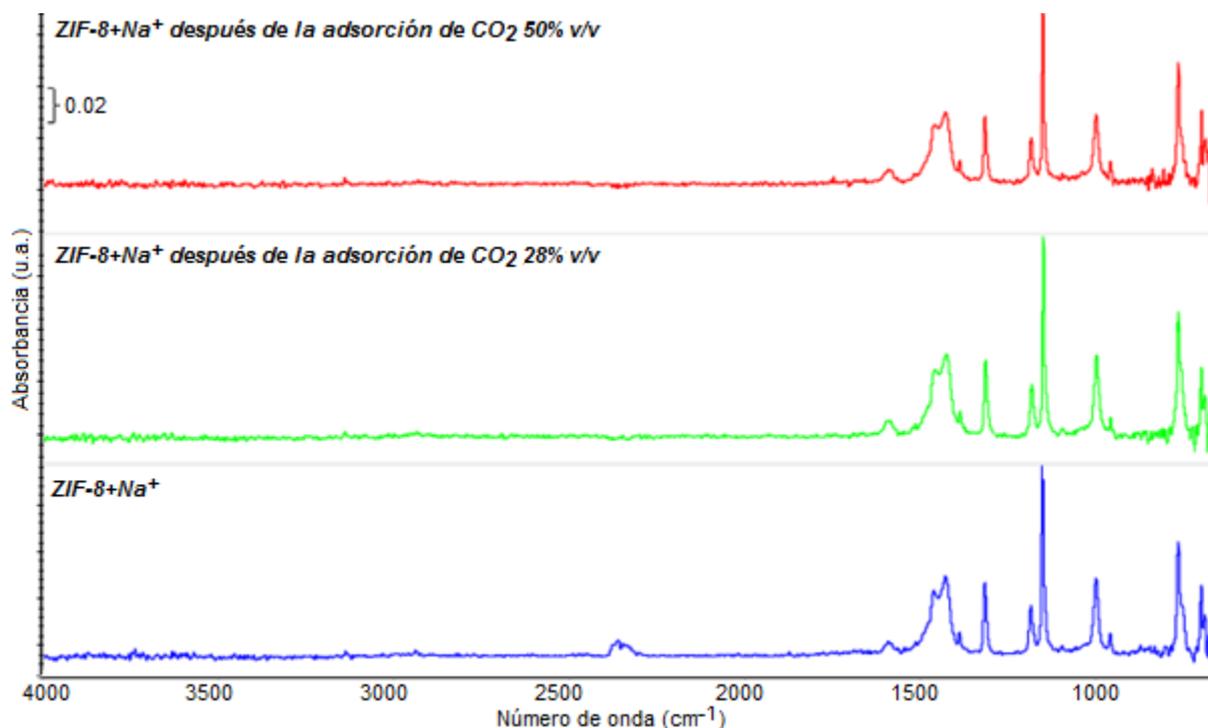


Figura 27. Espectros FTIR-ATR de ZIF-8+Na⁺ antes y después de la adsorción de CO₂ a diferentes concentraciones.

En conclusión, no se observan cambios en las bandas de absorción características relacionadas con los grupos funcionales presentes en las muestras por lo que la estructura de las MOF después de la adsorción de CO₂ y H₂S se conserva.

3.5 Pruebas de estabilidad estructural con H₂O

La ZIF-8 ha mostrado buena estabilidad estructural en una atmósfera húmeda y también se ha estudiado para aplicaciones en soluciones acuosas como son la separación de bioalcohol/ agua y aceite / agua, desalinización de agua salina y eliminación de iones metálicos tóxicos, aniones y trazas de contaminantes orgánicos del agua. Sin embargo, hay un número importante de estudios que confirman que la ZIF-8 no es estable en solución acuosa. Por ejemplo, Liu y col. informaron que el tratamiento hidrotérmico a 80°C en una relación de peso ZIF-8/agua de 0.060% conduce al colapso de la estructura de los poros y la formación de ZnO (Zhang H., et. al., 2019).

Como se mencionó anteriormente, el agua está presente en corrientes de biogás y en los efluentes de gases de combustión por lo que debe garantizar que la muestra es estructuralmente estable en presencia de este componente. Para corroborar esto, se realizó una prueba de espectroscopía de infrarrojo con aditamento ATR a temperatura ambiente con cada una de las muestras después de pasar una corriente de nitrógeno saturado de agua (10 Torr) por 15 minutos en el adsorbedor. Los espectros obtenidos se muestran en la *Figura 28*.

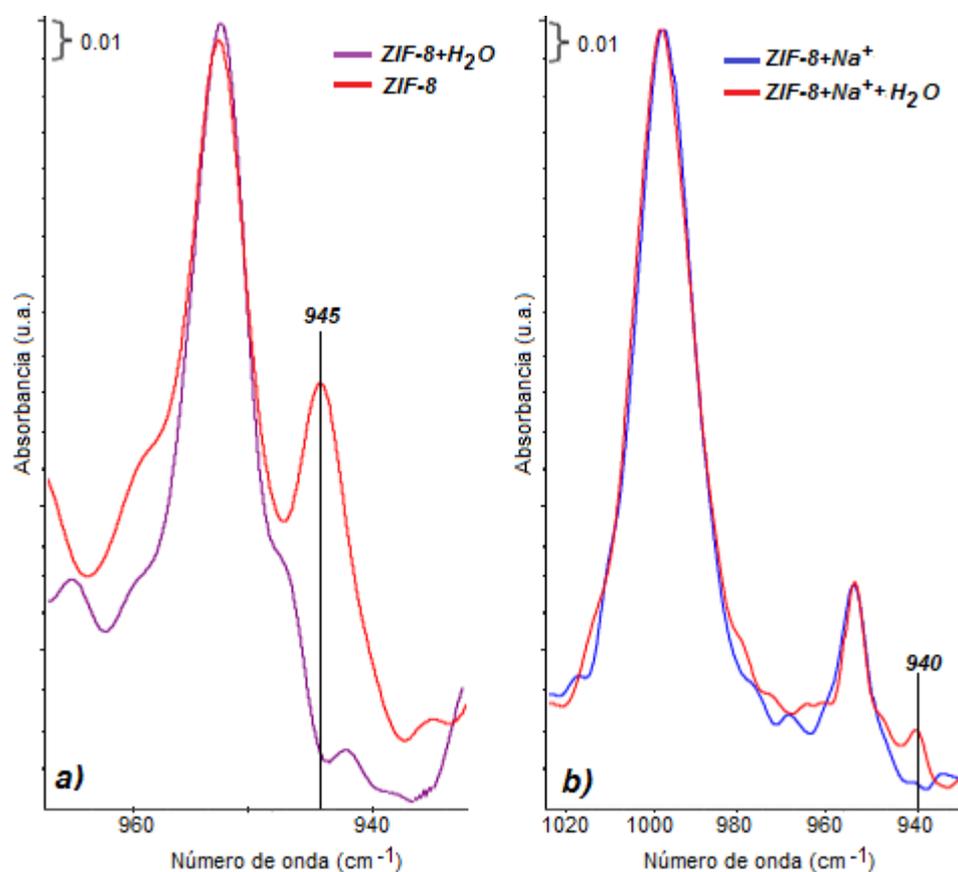


Figura 28. Espectros IR+ATR a temperatura ambiente: prueba de estabilidad estructural en agua, a) ZIF-8 y b) ZIF-8+Na⁺.

Los espectros obtenidos después de la prueba realizada son prácticamente iguales a los mostrados en la sección de caracterización en la *Figura 13*. Para ZIF-8, el único cambio observable después de la adsorción de moléculas de agua, es la disminución en la intensidad de la banda localizada en 945 cm⁻¹, indicando que la presencia de agua en la estructura provoca un cambio en la vibración de estiramiento asociada al anillo aromático de la estructura del imidazol por la disminución de las interacciones intermoleculares anillo-anillo en la red de



la ZIF-8 en la celda unitaria (*Hu et. al., 2011*). Por el contrario, para la MOF dopada con cationes de sodio estas interacciones tienen un efecto contrario, al adsorber agua, hay un aumento en la intensidad en la banda ($\sim 940\text{ cm}^{-1}$).

Tal estabilidad se ha explicado suponiendo que, el poro hidrofóbico y la estructura de la superficie de los ZIF probablemente repelen las moléculas de agua evitando el ataque de las unidades de ZnN_4 y la disolución de la estructura; y segundo, la unión entre imidazol y Zn (II)/Co (II) se encuentra entre los ligandos N-donantes más estables (*Park et. al., 2006*).

Estos resultados muestran que, desde el punto de vista de estabilidad estructural, ésta se conserva aún en presencia de humedad lo que resulta positivo en su uso en la purificación de biogás.



CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha evaluado y comparado la capacidad de adsorción de H_2S y CO_2 de la MOF ZIF-8 dopada con cationes Na^+ con respecto a la MOF ZIF-8 comercial para ser utilizada como sorbente en la purificación de corrientes de biogás, así como su estabilidad estructural en presencia de humedad.

La incorporación de 1.1% en peso de cationes sodio, mediante el método de impregnación en exceso, no afecta la estructura cristalina de la MOF ZIF-8 pero sí tiene un efecto favorable al incrementar 1.3 veces su área específica BET en comparación con ZIF-8 sin dopar. Este aumento de área se asocia a la disminución de las interacciones entre los anillos aromáticos de la estructura del imidazol al incorporar los cationes Na^+ .

La capacidad de adsorción de H_2S (5% v/v) en la ZIF-8 es de 1.6 mmol de H_2S/g , mientras que para ZIF-8+ Na^+ este valor se incrementa 7.4 veces. Este comportamiento se asocia tanto al aumento del área específica (mayor número de sitios de adsorción) como también a la posible formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de H_2S generando de esta manera nuevos sitios de adsorción.

El dopado con cationes sodio mejora la capacidad de adsorción de la ZIF-8 (1.8 mmol/g) a las concentraciones de CO_2 utilizadas (28% y 50%v/v de CO_2) logrando un incremento del 1.5 veces. Esto se puede asociar a la ausencia de los sitios de adsorción adicionales que son generados por los puentes de hidrógeno en el caso del H_2S .

La estabilidad estructural de las muestras se conserva después de hasta dos ciclos de adsorción-desorción de CO_2 y H_2S e inclusive en presencia de humedad en la corriente de gas a temperatura y presión ambiente. Esta característica resulta atractiva desde el punto de vista de aplicación ya que podría ser utilizado para la purificación de corrientes de biogás.



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguilar, V., Ruvalcaba, J. L., Bucio, L., & Rivera, E. M. (2014). Caracterización de materiales in situ por difracción y fluorescencia de rayos X (Tesis de maestría). Universidad Nacional Autónoma de México, México, 7.
- Alothman, Z. A. (2012). A review: fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials*, 5(12), 2874-2902.
- Ania, C. O., García-Pérez, E., Haro, M., Gutiérrez-Sevillano, J. J., Valdés-Solís, T., Parra, J. B., & Calero, S. (2012). Understanding gas-induced structural deformation of ZIF-8. *The journal of physical chemistry letters*, 3(9), 1159-1164.
- Ballesteros, H. B., & Aristizabal, G. L. (2007). Información técnica sobre gases de efecto invernadero y el cambio climático. Bogotá DC: nota técnica del Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM), 36.
- Banerjee, R., Phan, A., Wang, B., Knobler, C., Furukawa, H., O'Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2008). High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture. *Science*, 319(5865), 939-943.
- Bauer, F., Hulteberg, C., Persson, T., & Tamm, D. (2013). Biogas Upgrading-Review of commercial technologies. *Svenskt Gastekniskt Center, SGC 2013:270*.
- Benoit, D. M., Abou El Makarim, H., Izzaouihda, S., & Komiha, N. (2017). Theoretical study of the CO₂ adsorption by Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs). *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(37).
- Bradley, Michael. (2005). Introduction to FTIR spectroscopy. Consultado el 14 noviembre de 2019 en ThermoFisherScientific.
Sitio web: <https://www.thermofisher.com/mx/es/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-basics.html>
- Castro-Martínez, C., Beltrán-Arredondo, L. I., & Ortiz-Ojeda, J. C. (2012). Producción de biodiesel y bioetanol: ¿Una alternativa sustentable a la crisis energética? *Ra Ximhai*, 8(3b), 93-100
- Chen, X. Y., Vinh-Thang, H., Ramirez, A. A., Rodrigue, D., & Kaliaguine, S. (2015). Membrane gas separation technologies for biogas upgrading. *Rsc Advances*, 5(31), 24399-24448.
- Cruz, Á. R. B., Salazar, M. A. M., & Rodríguez, C. M. W. (2019). Análisis inter-temporal de la contaminación por gases de efecto invernadero. *Digital Ciencia UAQRO*, 12(1), 60-68.
- Dutta, A., Tymińska, N., Zhu, G., Collins, J., Lively, R. P., Schmidt, J. R., & Vasenkov, S. (2018). Influence of Hydrogen Sulfide Exposure on the Transport and Structural Properties of the Metal–Organic Framework ZIF-8. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(13), 7278-7287.
- Fagerlund G. (1973). Determination of specific surface by the BET method. *Material and Structure*, 6, 239-245.



Galarneau, A., Villemot, F., Rodriguez, J., Fajula, F., & Coasne, B. (2014). Validity of the t-plot method to assess microporosity in hierarchical micro/mesoporous materials. *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 30(44), 13266–13274

Galindo X., Harner R., Delgado B., Gil G. (2016), H₂S sorption on hybrid materials based on ZIF-8 Imidazolate Zeolitic Frameworks. *Catalisis* 5, 30-36.

Gennaro, A. R. (2003). Remington Pharmacy. 20^a edición (tomo 2). EEUU: Ed. Médica Panamericana.

Gong, X., Wang, Y., & Kuang, T. (2017). ZIF-8-based membranes for carbon dioxide capture and separation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(12), 11204-11214.

González Elizondo, M., Jurado Ybarra, E., González Elizondo, S., Aguirre Calderón, Ó. A., Jiménez Pérez, J., Cháidez, N., & de Jesús, J. (2003). Cambio climático mundial: origen y consecuencias. *Ciencia UANL*, 6(3).

Guadarrama P., Morales F., Ramos E., Rivera E., Torres G. (2014). Año de la Cristalografía, *Materiales Avanzados*, número 23, 44-45.

Hu, Y., Kazemian, H., Rohani, S., Huang, Y., & Song, Y. (2011). In situ high-pressure study of ZIF-8 by FTIR spectroscopy. *Chemical communications*, 47(47), 12694-12696.

Isgro, M. A. (2013). Crisis energética mundial. Colegio Universitario Patagónico, Comodoro Rivadavia, Chubut.

Jameh, A. A., Mohammadi, T., Bakhtiari, O., & Mahdyarfar, M. (2019). Synthesis and modification of Zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) nanoparticles as highly efficient adsorbent for H₂S and CO₂ removal from natural gas. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3), 103058.

Lee, Y. R., Jang, M. S., Cho, H. Y., Kwon, H. J., Kim, S., & Ahn, W. S. (2015). ZIF-8: A comparison of synthesis methods. *Chemical Engineering Journal*, 271, 276-280.

Liu, J., Wei, Y., Li, P., Zhao, Y., & Zou, R. (2017). Selective H₂S/CO₂ separation by metal-organic frameworks based on chemical-physical adsorption. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(24), 13249-13255.

Martínez-Ahumada, E., López-Olvera, A., Jancik, V., Sánchez-Bautista, J. E., González-Zamora, E., Martis, V., & Ibarra, I. A. (2020). MOF Materials for the Capture of Highly Toxic H₂S and SO₂. *Organometallics*, 39(7), 883-915.

McEwen, J., Hayman, J. D., & Yazaydin, A. O. (2013). A comparative study of CO₂, CH₄ and N₂ adsorption in ZIF-8, Zeolite-13X and BPL activated carbon. *Chemical Physics*, 412, 72-76.

Mohajer, F., & Shahrak, M. N. (2019). Simulation study on CO₂ diffusion and adsorption in Zeolitic Imidazolate Framework-8 and-90: influence of different functional groups. *Heat and Mass Transfer*, 55(7), 2017-2023.

Ofori-Boateng, C., & Kwofie, E. M. (2009). Water scrubbing: a better option for biogas purification for effective storage. *World Applied Sciences Journal*, 5, 122-125.

Olguín-Pérez P. & Rodríguez-Magadán H. (2014). *Cromatografía de gases*. México: Instituto de biotecnología, 6. Consultado el 14 de febrero de 2020. Sitio web: http://www.ibt.unam.mx/computo/pdfs/met/cromatografia_de_gases.pdf



Park, K. S., Ni, Z., Côté, A. P., Choi, J. Y., Huang, R., Uribe-Romo, F. J., & Yaghi, O. M. (2006). Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(27), 10186-10191.

Pérez, J. L., Murillo, R., & Gómez, R. (2005). Espectroscopías infrarroja y Raman. Consultado el 19 de febrero de 2020 en Facultad de Ciencias, UNAM. Sitio web: <http://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/EsRaman.pdf>

Sadjadi, S., & Naimi-Jamal, M. (2019). A survey on application of MOFs in chemistry. *Current Chemistry Letters*, 8(2), 97-116.

Sadjadi, S., & Naimi-Jamal, M. (2019). A survey on application of MOFs in chemistry. *Current Chemistry Letters*, 8(2), 97-116.

Saeedi, M., Fazaeli, R., & Aliyan, H. (2016). Nanostructured sodium–zeolite Imidazolate Framework (ZIF-8) doped with potassium by sol–gel processing for biodiesel production from soybean oil. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 77(2), 404-415.

Salvador, A. R. (2010). Aprovechamiento de la biomasa como fuente de energía alternativa a los combustibles fósiles. *Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fís. Nat. (Esp.)*, 104, 331-345.

Tubert, I., & Talanquer, V. (1997). Sobre adsorción. *Educación química*, 8(4), 186-190.

WMO. (2018). WMO Greenhouse Gas Bulletin: The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Based on Global Observations through 2017, 14, 1-9.

Zhang, H., Zhao, M., & Lin, Y. S. (2019). Stability of ZIF-8 in water under ambient conditions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 279, 201-210.

Zhang, L., & Hu, Y. H. (2011). Strong effects of higher-valent cations on the structure of the zeolitic Zn (2-methylimidazole) 2 framework (ZIF-8). *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(16), 7967-7971.

Zhang, Z., Xian, S., Xi, H., Wang, H., & Li, Z. (2011). Improvement of CO₂ adsorption on ZIF-8 crystals modified by enhancing basicity of surface. *Chemical Engineering Science*, 66(20), 4878-4888.

Zhang, Z., Xian, S., Xia, Q., Wang, H., Li, Z., & Li, J. (2013). Enhancement of CO₂ adsorption and CO₂/N₂ selectivity on ZIF-8 via postsynthetic modification. *AIChE Journal*, 59(6), 2195-2206.

Zou, D., Liu, D., & Zhang, J. (2018). From Zeolitic Imidazolate Framework-8 to Metal-Organic Frameworks (MOFs): Representative Substance for the General Study of Pioneering MOF Applications. *Energy & Environmental Materials*, 1(4), 209-220.



ANEXOS

Anexo 1. Cálculo de la concentración nominal y experimental de cationes de Na^+ en la muestra

Concentración nominal

- Disolución 0.5M

$$0.1601\text{gNaOH} \times \frac{98.1}{100} \times \frac{1 \text{ mol NaOH}}{40\text{g NaOH}} = 3.9264 \times 10^{-3} \text{ mol de NaOH}$$

$$\frac{3.9264 \times 10^{-3} \text{ mol de NaOH}}{0.0075\text{L de disolución}} = 0.5235\text{M}$$

- Se tomó 2mL de la disolución 0.52M y se aforó a 10mL para obtener una disolución con concentración aproximada de 0.1M

$$\frac{0.5235\text{M} \times 0.002 \text{ L de disolución}}{0.01 \text{ L de disolución}} = 0.1047\text{M}$$

- Cantidad de moles.

$$0.1047 \frac{\text{mol NaOH}}{\text{L disolución}} \times 0.01 \text{ L de disolución} = 1.0470 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}$$

- Cantidad de sodio.

$$1.0470 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH} \times \frac{1 \text{ mol Na}}{1 \text{ mol NaOH}} \times \frac{23 \text{ g Na}}{1 \text{ mol Na}^+} = 0.0241\text{gNa}$$

$$\frac{0.0241\text{gNa}}{0.5002\text{ZIF} - 8 \times \frac{99.9}{100}} = 0.0482 \frac{\text{gNa}}{\text{gZIF} - 8}$$

$$0.0482 \frac{\text{gNa}}{\text{gZIF} - 8} \times \frac{1 \times 10^6 \mu\text{g}}{1\text{g}} = 48200 \frac{\mu\text{gNa}}{\text{gZIF} - 8}$$

Por lo tanto, la concentración nominal es:

$$48200 \frac{\mu\text{gNa}}{\text{gZIF} - 8}$$



Concentración experimental

Resultado del Análisis de Absorción Atómica proporcionado por la Unidad De Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria.

$$11370 \frac{\mu gNa}{gZIF-8}$$

Cantidad de sodio impregnada

$$\frac{48200 \frac{\mu gNa}{gZIF-8} - 11370 \frac{\mu gNa}{gZIF-8}}{48200 \frac{\mu gNa}{gZIF-8}} \times 100 = 23.59\%$$

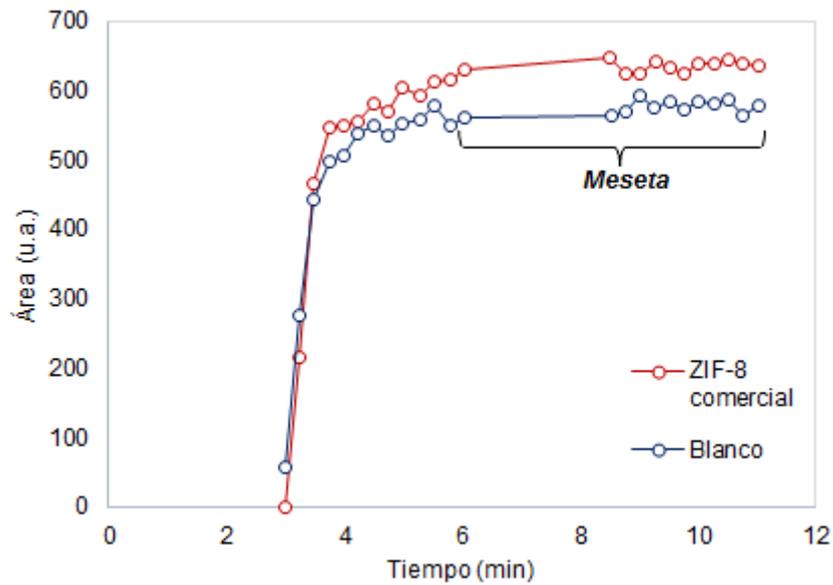


Anexo 2. Capacidad de adsorción y desorción.

Ejemplo de cálculo para adsorción de H₂S en ZIF-8.

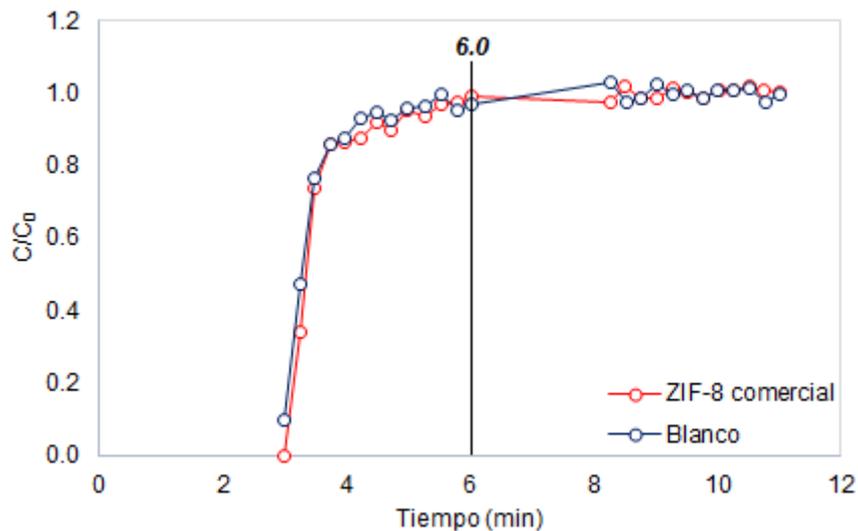
El siguiente procedimiento se realizó para los datos de adsorción de la muestra y del blanco.

- Se procesan los valores de área obtenidos en los cromatogramas para obtenerlos en términos de concentraciones.



$$\text{Concentración} = \text{Concentración del gas} \times \frac{\text{Área del pico}}{\text{Promedio del área en la meseta}}$$

- Una vez obtenidos los valores de concentración correspondientes a cada punto, se grafican C/C_0 vs tiempo para obtener las curvas de rompimiento. Se integra el área de la adsorción (A_{Ads}) y el área del blanco (A_{Blanco}) hasta el tiempo elegido (antes de la saturación) con el Software Origin 2019b.





- Se calcula la cantidad adsorbida de gas

$$\text{mmol de gas adsorbido} = \frac{P \text{ (atm)} \times [\text{Ablanco} - A_{\text{ads}}] \text{ (\%v min)} \times \frac{F_T \left(\frac{\text{mL}}{\text{min}}\right)}{C_T \text{ (\%v)}} \times \frac{1L}{1000\text{mL}}}{R \left(\frac{L \text{ atm}}{\text{mol K}}\right) \times T \text{ (K)} \times \frac{1\text{mol}}{1000\text{mmol}}}$$

$$\text{Capacidad de adsorción de la muestra} = \frac{\text{mmol de gas adsorbido}}{\text{g muestra}}$$

- En el caso de la ZIF-8, el tiempo de saturación es de 6.0 minutos.

$$\text{mmol de gas adsorbido} = \frac{0.77 \text{ (atm)} \times [13.0 - 12.6] \text{ (\%v min)} \times \frac{26 \left(\frac{\text{mL}}{\text{min}}\right)}{5 \text{ (\%v)}} \times \frac{1L}{1000\text{mL}}}{0.082 \left(\frac{L \text{ atm}}{\text{mol K}}\right) \times 293.15 \text{ (K)} \times \frac{1\text{mol}}{1000\text{mmol}}} = 0.1$$

$$\text{Capacidad de adsorción de la muestra} = \frac{0.1 \text{ mmol de gas adsorbido}}{0.0501 \text{ g muestra}}$$

$$\text{Capacidad de adsorción de la muestra} = 1.6 \frac{\text{mmol de gas adsorbido}}{\text{g muestra}}$$

- En cuanto a la capacidad de desorción, se siguen los mismos pasos. Adicionalmente, se calcula un porcentaje de desorción.

$$\% \text{ de desorción} = \frac{0.5 \text{ mmol desorbidas}}{1.6 \text{ mmol adsorbidas}} \times 100$$

$$\% \text{ de desorción} = 29$$