



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Efecto de la concentración de los iones Na^+ en la capacidad de adsorción de la estructura metal orgánica MIL53 (Al)

TESIS

Que para obtener el título de

INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A

Clara Fernanda Fragoso Islas

DIRECTOR DE TESIS

Dra. Aída Gutiérrez Alejandre



Ciudad Universitaria, CDMX, 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: DR. LUIS CEDEÑO CAERO
VOCAL: DRA. AÍDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE
SECRETARIO: I.Q. ILEANA RODRÍGUEZ CASTAÑEDA
1er. SUPLENTE: I.Q. ÚRSULA MANRÍQUEZ TOLSÁ
2° SUPLENTE: DR. VÍCTOR FABIÁN RUIZ RUIZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

UNIDAD DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS (UNICAT), LABORATORIO 225, EDIFICIO DE INGENIERÍA QUÍMICA, CONJUNTO E DE LA FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Aída Gutiérrez Alejandre

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dr. Víctor Fabián Ruiz Ruiz

SUSTENTANTE:

Clara Fernanda Fragoso Islas

“Haz más de eso que te hace feliz”

*Por y para mis papás y mis hermanitos, soy muy
afortunada por la familia que se me concedió.*

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por todo el aprendizaje, los tropiezos, las oportunidades, los grandes maestros y mentores, los excelentes compañeros, colegas y sobretodo amigos que me permitieron tener a lo largo de mi carrera.

A mi asesora y amiga, la Dra. Aída Gutiérrez Alejandre por su paciencia, consejos, apoyo y sobre todo la pasión con la que guía a cada uno de los alumnos que trabajamos con ella.

Al Dr. Víctor Fabián Ruiz Ruiz por todo el apoyo otorgado durante la realización de este trabajo, en la realización de las pruebas de Difracción de Rayos X.

A la Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT) por la infraestructura prestada para el desarrollo del presente trabajo. Además, de los mentores y amigos, que el estar en este laboratorio, me permitió conocer.

A la Unidad de Servicio de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII), principalmente al IQ. Rafael Iván Puente Lee por todo el apoyo en la realización de los estudios de Microscopía Electrónica de Barrido.

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

Índice de Contenido

Resumen	0
Introducción	2
Problemática ambiental	2
Biogás, su uso como fuente de energía	3
Procesos de purificación de biogás	4
1. Marco Teórico.....	7
1.1. Adsorción	7
1.1.1. Isotermas de adsorción	8
1.1.2. Modelos teóricos de isotermas de adsorción.....	9
1.1.2.1. Isoterma de Langmuir	9
1.1.2.2. Isoterma de adsorción de BET (Brunauer, Emmett y Teller)	10
1.1.3. Curvas de rompimiento (adsorción-desorción)	11
1.2. Estructuras metal orgánicas (metal organic frameworks, MOF).....	12
1.2.1. Estructuras metal orgánicas tipo MIL53 (Al).	14
1.3. Difracción de Rayos X (DRX).....	17
1.4. Microscopía electrónica de barrido con espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS).....	17
1.5. Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR).....	18
1.6. Análisis de fisisorción de nitrógeno (Método BET).	19
1.7. Cromatografía de gases (GC).....	20
Hipótesis.....	23
Objetivos.....	23
General.....	23
Particulares.....	23
2. Desarrollo experimental.....	25
2.1. Materiales para la síntesis.	25
2.2. Síntesis de MIL53(Al)-Na	25
2.3. Caracterización	26
2.3.1. Difracción de Rayos X.....	26
2.3.2. Microscopia electrónica de barrido con espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS).....	27
2.3.3. Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR)	27

2.3.4.	Fisorción de nitrógeno (método BET)	28
2.4.	Adsorción-Desorción de gases en proceso continuo.	29
3.	Resultados y su análisis.	32
3.1.	Cristalinidad. Difracción de Rayos X	32
3.2.	Contenido de Na ⁺ en las muestras impregnadas	34
3.3.	Área específica de la MOF comercial e impregnada	35
3.4.	Efecto de la adición de cationes Na ⁺ en los grupos funcionales presentes en la estructura de la MOF MIL53(Al)	37
3.5.	Adsorción	38
3.5.1.	Adsorción de H ₂ S	38
3.5.1.1.	Análisis estructural de la MOF MIL53(Al) después de 4 ciclos de adsorción-desorción de H ₂ S	45
3.5.1.2.	Análisis de la capacidad de adsorción-desorción después de 6 ciclos de adsorción de H ₂ S en la MIL53(Al)-Na	47
3.5.2.	Adsorción de CO ₂	50
Conclusiones.	55
Trabajo futuro.	55
Referencias	57
Anexos	61
Anexo 1.	Cálculo para la preparación de las soluciones utilizadas.....	61
Anexo 2.	Cálculo de la cantidad de Na ⁺ presente en las muestras impregnadas.....	61
Anexo 3.	Cálculo de los parámetros obtenidos a partir de las curvas de rompimiento (tiempo de rompimiento, tiempo de saturación y capacidad de adsorción.	62
Anexo 4.	Curvas de rompimiento obtenidas para cada MOF impregnada.	64

Índice de Tablas

Tabla 1.	Componentes presentes en el biogás (Zabed et al., 2020).	4
Tabla 2.	Resultados de Análisis de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS).	35
Tabla 3.	Área específica aparente obtenida por el método BET de las muestras MIL53(Al), MNa25 y MNa50 (m ² /g)	36
Tabla 4.	Capacidad de adsorción de H ₂ S para MNa25.	41
Tabla 5.	Capacidad de adsorción de H ₂ S para MNa50.	43
Tabla 6.	Porcentaje de disminución en la capacidad de adsorción por ciclo de adsorción de H ₂ S.	44

Tabla 7. Área específica aparente (método de BET) antes y después de cuatro ciclos adsorción de H ₂ S.....	47
Tabla 8. Capacidad de adsorción de H ₂ S para MNa25 en el segundo ciclo.....	49
Tabla 9. Capacidad de adsorción de H ₂ S para MNa50 en dos ciclos más.....	49
Tabla 10. Resultados de la capacidad de adsorción de CO ₂ en MNa25.....	51
Tabla 11. Capacidad de adsorción de CO ₂ de MNa50.....	52
Tabla 12. Resultados de la prueba de EDS proporcionados por la USAII en porciento masa.....	62

Índice de figuras

Figura 1. Diagrama de fuentes de emisión de gases de efecto invernadero equivalente de CO ₂ (EU-27, 2007) (EEA, 2009).....	2
Figura 2. . Demanda de biogás de 2006 a 2030 por los principales países en millones de dólares. Adaptada por Helmut Kaiser Consultancy, agosto de 2014 (Zhou et al., 2017).....	3
Figura 3. Los cinco tipos de isoterma de adsorción de acuerdo con la clasificación de Brunauer, Emmett y Teller (Khalifaoui et al., 2003).....	9
Figura 4. Curvas de rompimiento que muestra el comportamiento típico donde la MTZ (zona de transferencia de masa) va disminuyendo conforme aumenta la concentración del adsorbato en la muestra (Rios & Ortega, 2013).....	11
Figura 5. Estructura de la MOF MIL53(Al) (Kubo et al., 2012).....	14
Figura 6. Vista de las estructuras 3D de los canales de la MIL53(Al) ejemplificando su efecto de “respiración” (Loiseau et al., 2004).....	15
Figura 7. Sistema montado en el SEM para llevar a cabo un análisis de EDS (Khatua & Das, 2020).....	18
Figura 8. Diagrama de flujo de la síntesis de la MOF MIL53(Al)-Na.....	25
Figura 9. Diagrama de flujo del análisis de difracción de rayos X.....	27
Figura 10. Diagrama de flujo del análisis de FT-IR.....	28
Figura 11. Diagrama de flujo del método BET para obtener el área específica de las muestras.....	28
Figura 12. Diagrama de flujo del tratamiento de tamizado de las muestras.....	29
Figura 13. DFP del sistema continuo de adsorción.....	29
Figura 14. Diagrama de flujo del proceso de adsorción-desorción de gases.....	30

Figura 15. Difractogramas de MNa25 impregnada (MNa25 It) y después de activación a 300 °C (MNa25 ht), comparados con los difractogramas CIF (MIL53 (Al) It y ht) (Kubo et al., 2012).	33
Figura 16. Difractograma de MNa50 ht y MNa50 It, comparado con el difractograma CIF (Kubo et al., 2012).	34
Figura 17. Isotermas de adsorción de N ₂ de MIL53(Al), MNa50 y MNa25 a temperatura de 77 K.	36
Figura 18. Espectros de FT-IR en muestras con KBr a temperatura ambiente. A) MIL53(Al); B) MNa25; C) MNa50.	37
Figura 19. Curvas de rompimiento de H ₂ S (5%, 8% y 15% v/v de H ₂ S/N ₂) para a MNa50 con un flujo de gas de 25mL/min, a temperatura ambiente (20°C) y presión atmosférica CDMX (0.78 atm).	39
Figura 20. Curvas de rompimiento para cálculo de capacidad de adsorción de H ₂ S a diversas concentraciones A) 5%, B) 8%, C) 11% y D) 15% v/v H ₂ S/N ₂) de MNa25. .	40
Figura 21. Curvas de rompimiento para cálculo de capacidad de adsorción de H ₂ S a diversas concentraciones A) 5%, B) 8%, C) 11% y D) 15% v/v H ₂ S/N ₂) de MNa50. .	42
Figura 22. Comparación de la capacidad de adsorción de H ₂ S (mmol de H ₂ S /m ² de MOF).	45
Figura 23. Difractograma de MNa25 y MNa50 en fase It (MNa25 It y MNa50 It) y después de cuatro ciclos adsorción de adsorción-desorción de H ₂ S a temperatura ambiente y presión atmosférica CDMX (MNa25 DA y MNa50 DA).	46
Figura 24. Curva de rompimiento para cálculo de la capacidad de adsorción de H ₂ S a 5% v/v H ₂ S/N ₂ de MNa25.	48
Figura 25. Curvas de rompimiento de CO ₂ (50% v/v de CO ₂ /N ₂) para MNa50 con un flujo de gas de 25 mL/min, a temperatura ambiente (22°C) y presión atmosférica CDMX (0.78 atm).	50
Figura 26. Comparación de la capacidad de adsorción de CO ₂ (mmol de CO ₂ /m ² de MOF).	53
Figura 27. Ejemplo de curva de rompimiento para cálculo de capacidad de adsorción.	63
Figura 28. Ciclos 5 y 6 de adsorción de H ₂ S para MNa25.	64
Figura 29. Ciclos 5 y 6 de adsorción de H ₂ S para MNa50.	65
Figura 30. Ciclos de adsorción de CO ₂ para MNa25.	65
Figura 31. Ciclos de adsorción de CO ₂ para MNa50.	66

Glosario de Términos.

Na ⁺	Catión sodio.
CO ₂	Dióxido de carbono.
H ₂ S	Ácido sulfhídrico.
CH ₄	Metano.
MIL53(Al)	MOF MIL53(Al) comercial sin modificar.
MIL53(Al)-Na	MOF MIL53(Al) impregnada con cationes sodio.
MNa25	MIL53(Al) impregnada con cationes sodio con una disolución de concentración 0.25M.
MNa50	MIL53(Al) impregnada con cationes sodio con una disolución de concentración 0.5M.
MNa25 lt	MNa25 hidratada (adsorbiendo H ₂ O a temperatura ambiente).
MNa50 lt	MNa50 hidratada (adsorbiendo H ₂ O a temperatura ambiente).
MNa25 ht	MNa25 calcinada a 300 °C en una mufla por 24 horas.
MNa50 ht	MNa5 calcinada a 300 °C en una mufla por 24 horas.
MNa25 DA	MNa25 después de los primeros ciclos de adsorción de H ₂ S.
MNa50 DA	MNa5 después de los primeros ciclos de adsorción de H ₂ S.
q _i	Capacidad de adsorción de la molécula i en el material en mmol/gmuestra.
q _{i/m}	Capacidad de adsorción de la molécula i en el material en mmol/m ² .
T _B	Tiempo de rompimiento, tiempo en el que se alcanza el 10% de la concentración de la muestra para adsorber en minutos.
T _S	Tiempo de saturación, tiempo en el que la capacidad de adsorción del adsorbato en el adsorbente es constante (C/Co = 1) en minutos.

Resumen

Ante el problema energético que está pasando la sociedad el uso de biogás como combustible es una esperanza de mejora de las condiciones medioambientales, sin embargo, éste requiere de un proceso de limpieza, en el que se retiren los compuestos que disminuyen su poder calorífico. En los últimos años la atención se ha centrado en las estructuras metal orgánicas (MOF, por sus siglas en inglés). Una de las más prometedoras es la MOF MIL53(Al), ya que es de las más estables térmicamente y en presencia de agua.

En el presente trabajo se buscó incrementar la capacidad de adsorción de H_2S y CO_2 de la MOF MIL53(Al) comercial, por medio de la adición de cationes Na^+ , con el objetivo de usarla como material adsorbente en la purificación de biogás aumentando el contenido de CH_4 para así mejorar su poder calorífico.

La impregnación de la MOF comercial con cationes Na^+ se llevó a cabo haciendo uso de soluciones orgánicas de 0.25 y 0.50 M de $NaNO_3$. Las muestras ya modificadas fueron caracterizadas por medio de estudios de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido con Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X para determinar la cantidad de sodio presente, Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier con el fin de corroborar que los grupos funcionales presentes no se vieron modificados y Fisorción de Nitrógeno para análisis de sus propiedades texturales. Posteriormente, se realizaron ciclos de adsorción-desorción de los gases de interés para cuantificar la capacidad de adsorción de dicha MOF.

Los resultados mostraron que la impregnación de 0.81% de cationes Na^+ no induce cambios significativos en la estructura cristalina de la MOF como se pudo observar mediante el análisis de DRX. El área superficial de la MOF modificada presentó una ligera disminución, sin embargo, la presencia de cationes Na^+ mejoró la interacción con los gases de interés aumentando la cantidad adsorbida de estos.

La capacidad de adsorción máxima alcanzada fue de 33.6 y 14.2 mmol/gMOF para la adsorción de H_2S y CO_2 respectivamente lo que significó un aumento de 2.5 y 2.4 veces, en comparación con la MOF sin impregnar.

Dichos resultados posicionan a la MIL53(Al) impregnada con cationes Na^+ , como un material adsorbente prometedor para purificación de corrientes de biogás.

INTRODUCCIÓN

Introducción

Problemática ambiental

Actualmente, la sociedad se encuentra frente a dos problemáticas impactantes: el calentamiento global y la crisis energética. Los combustibles fósiles han provocado efectos nocivos para el medio ambiente, la salud y la sociedad, estos problemas han elevado las búsquedas de fuentes de generación de energía más limpias. En 2006, el 18% del consumo mundial de energía provino de fuentes de energía renovables, y el 13% de biomasa (Deng et al., 2014).

Mientras que, es bien sabido que el sector energético contribuye con aproximadamente el 80% de las emisiones de los gases de efecto invernadero en el mundo (AIE, 2010). El uso de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural) son los que provocan estas emisiones descontroladas, principalmente de dióxido de carbono (CO₂) (Meadowcroft et al., 2009). En la figura 1, se muestran las diversas áreas de emisión de gases de efecto invernadero equivalente a CO₂.

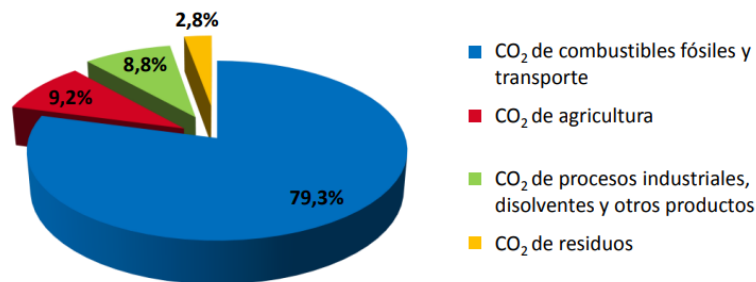


Figura 1. Diagrama de fuentes de emisión de gases de efecto invernadero equivalente de CO₂ (EU-27, 2007) (EEA, 2009).

Como se observa en la Figura 1, corroboramos que la mayor emisión proviene del uso de combustibles fósiles, seguido del sector agrícola. Asimismo, en tercer lugar, la mayor emisión de estos gases se realiza por procesos industriales, disolventes y otros productos, estas emisiones son influenciadas por la actividad humana y han incrementado a tal nivel que será muy difícil reducirlas a corto y medio plazo. A medida que la población, la economía y el nivel de vida crecen, también lo hace el nivel acumulado de emisiones de gases de efecto invernadero.

Después de este análisis es conveniente notar que el mayor problema a tratar es la disminución del uso de estos combustibles, que, a su vez disminuirían las emisiones de los gases contaminantes.

Biogás, su uso como fuente de energía

A raíz de esta problemática se han realizado diversos proyectos alrededor del mundo para la producción de energías alternas más limpias, éstas han sido desarrolladas a partir de fuentes renovables.

Una de las opciones de fuente de energía limpia prometedoras es el uso de biogás, éste se produce a partir de la biodegradación anaerobia de la biomasa en ausencia de oxígeno y la presencia de microorganismos anaerobios (Tippayawong et al., 2010). El paso central en la generación de biogás es cuando los componentes orgánicos se biodegradan a través de la acción sinérgica de varias especies bacterianas en condiciones libres de oxígeno (Zabed et al., 2020).

Lograr implementar el biogás como fuente de energía reduciría la mayoría de las problemáticas climáticas de este siglo, ya que se puede aplicar como combustible para motores de combustión, turbinas de gas y celdas de combustibles, debido a su alto valor de calentamiento que ronda por los 50 MJ/kg. La predicción de la demanda de biogás aumenta continuamente ya que las emisiones de CO₂ producidas son más bajas que las de los combustibles fósiles (Zhou et al., 2017). En la figura 2 se presenta este aumento de demanda.

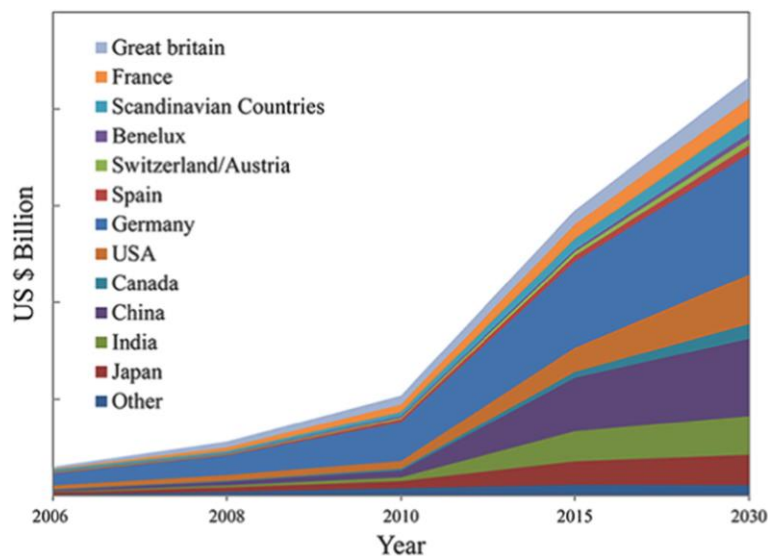


Figura 2. . Demanda de biogás de 2006 a 2030 por los principales países en millones de dólares. Adaptada por Helmut Kaiser Consultancy, agosto de 2014 (Zhou et al., 2017).

Sin embargo, una de las limitantes que presenta el biogás es que, antes de ser utilizado requiere una purificación debido a los distintos componentes que presenta, estos provocan una disminución en su eficiencia y rendimiento como combustible, además, al ser utilizado los contaminantes presentes son liberados, yendo directamente al medio ambiente. Por otra parte, en presencia de agua el biogás genera corrosión en tuberías de distribución debido a la presencia de H_2S o CO_2 , dicha dificultad ocasiona un aumento en los costos de mantenimiento.

Sus principales componentes son metano (CH_4) y dióxido de carbono (CO_2), sin embargo, presenta algunas trazas de ácido sulfhídrico (H_2S), amoníaco (NH_3), hidrógeno (H_2), nitrógeno (N_2), monóxido de carbono (CO), oxígeno (O_2), entre otros (Zabed et al., 2015).

Tabla 1. Componentes presentes en el biogás (Zabed et al., 2020).

<i>Compuesto</i>	<i>Concentración [% v/v]</i>
<i>Metano (CH_4)</i>	55-70
<i>Dióxido de Carbono (CO_2)</i>	30-45
<i>Ácido sulfhídrico (H_2S)</i>	50-2000 ppm
<i>NH_3, H_2, N_2, CO, O_2</i>	Trazas

Las composiciones dadas en la tabla 1 son aproximadas, sobre todo la del H_2S ya que depende de la materia prima usada en el proceso de biodegradación (Zabed et al., 2020).

Dependiendo de las concentraciones de cada compuesto presente en el biogás, se requiere realizar una captura de estos componentes, principalmente CO_2 y H_2S ya que son los compuestos con mayor composición y al retirarlos se aumenta la concentración de CH_4 mejorando el poder calorífico del biogás.

Procesos de purificación de biogás

Existen diversos procesos que se han probado para la purificación y eliminación de impurezas presentes en el biogás, como la separación de componentes mediante el uso de membranas, lavados con agua y la adsorción de los componentes por medio de quimisorción o fisorción dependiendo el caso.

En el proceso de lavado con agua, el CO_2 y una pequeña cantidad de CH_4 se absorben físicamente en el solvente (agua) que se encuentra a alta presión en una columna de absorción. Se recomienda que los flujos sean inyectados a contracorriente, para garantizar

la alta eficiencia del proceso, reducir el consumo de energía y la pérdida de CH_4 . Después de realizar el proceso de absorción, el agua es enviada a una columna de desorción donde se libera el CO_2 , aplicando aire a presión atmosférica.

Mientras que, en el caso de la adsorción, los átomos, moléculas o iones de interés se adhieren a la superficie de los materiales creando una capa de adsorbato en la superficie del adsorbente. En los procesos de adsorción, los materiales más utilizados son: zeolitas, estructuras carbonosas, estructuras de imidazolato zeolítico (ZIF) y estructuras metal orgánicas (metal organic frameworks, MOF) (Zhou et al., 2017). Actualmente, las investigaciones realizadas para la adsorción de diferentes moléculas de gas utilizando MOF, también conocidos como polímeros de coordinación porosos, ha sido intensa debido a sus excelentes propiedades de adsorción.

De acuerdo a lo anterior, el presente trabajo busca generar una línea de investigación en el uso de las MOF, evaluando y comparando la capacidad de adsorción-desorción para las moléculas H_2S y CO_2 de la estructura MIL53(Al) comercial y MIL53(Al)+ Na^+ , esta última obtenida del proceso de impregnación de la estructura comercial con cationes sodio, para ser utilizada en el proceso de purificación de corrientes de biogás.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

1. Marco Teórico

Es importante conocer las características fisicoquímicas de las moléculas metal orgánicas (MOF) a utilizar y cómo se ve afectada la estructura de éstas después del procedimiento de impregnación con los cationes de sodio, para esto en este capítulo se describen cada una de las técnicas utilizadas para conocer las modificaciones presentadas en la estructura.

Además, se presenta un resumen con los resultados encontrados en la literatura especializada haciendo uso de la MOF MIL53 (Al).

1.1. Adsorción

La adsorción es un proceso que se da entre un adsorbato y un adsorbente, y es llevado a cabo gracias a las distintas fuerzas de atracción presentes en dicho fenómeno. Este proceso se lleva a cabo mediante etapas donde primero el adsorbato vence la resistencia de las moléculas del adsorbente para superar la interfase que se presenta entre él y el adsorbente, esta etapa es conocida como difusión externa. Después, las partículas del adsorbato que se encuentran en la superficie externa migran a través de los poros del adsorbente, llevando a cabo una difusión interna. Por último, el adsorbato se adhiere física o químicamente a la superficie del adsorbente (Fogler, 2001).

La última etapa de esta adsorción puede darse, como ya se mencionó, de dos maneras, mediante una adsorción química o quimisorción, que se da cuando las fuerzas presentadas son análogas al enlace químico provocando una atracción entre los iones opuestos. En este caso no es posible realizar una desorción de las moléculas adsorbidas ya que, existen reacciones químicas entre el adsorbato y el adsorbente, por lo que el adsorbato puede llegar a perder su identidad y potencial como adsorbente, de esta manera el material no se puede regenerar. Y la segunda, por medio de una adsorción física o fisorción, esta se presenta cuando las interacciones del sistema son de tipo Van der Waals, aquí las moléculas solamente se adhieren a la superficie, en este caso sí es posible llevar a cabo una desorción de las moléculas adsorbidas para poder regenerar y volver a utilizar el adsorbente (Shah et al., 2017).

El presente trabajo se centra en la fisorción, ya que es el fenómeno que predomina en la purificación de biogás haciendo uso de MOF, además de que la mayoría de los procesos industriales de separación con adsorción se llevan por fisorción por las ventajas que ésta presenta frente a la quimisorción.

Al realizar un proceso de adsorción, es esencial establecer una correlación de equilibrio para obtener una predicción confiable de los parámetros de adsorción y la comparación cuantitativa del comportamiento de los adsorbentes. Estas relaciones de equilibrio son conocidas como isothermas de adsorción, describen la interacción del adsorbato con el adsorbente (Foo et al., 2010).

1.1.1. Isothermas de adsorción

Las isothermas de adsorción son representaciones gráficas de la cantidad adsorbida en la superficie del adsorbente frente a la concentración de adsorbato a una temperatura constante. Brunauer, Emmett y Teller clasificaron las isothermas por su forma en cinco tipos, que proporcionan información sobre la porosidad del material. Mientras que la IUPAC las clasifica en términos del tamaño de poro, como microporos (inferior a 2 nm), mesoporos (2 a 50 nm) y macroporos (superior a 50 nm) (Foo et al., 2010).

En la figura 3, se aprecian las diferentes isothermas de adsorción de acuerdo con su forma. La isoterma tipo I presenta un incremento rápido en la cantidad adsorbida en función del aumento de la concentración hasta que se llega a una saturación, está caracterizada por una meseta casi horizontal. Este tipo de isoterma está representada por la ecuación de Langmuir y se puede originar por la existencia de quimisorción, adsorción en microporos o fisisorción en superficies homogéneas. Por otra parte, en la isoterma tipo II la curva es cóncava hacia arriba, ésta toma en cuenta la existencia de multicapas frecuentes en sólidos meso y macroporosos. En el caso de las isothermas tipo III y V existen interacciones débiles que son típicas en sólidos macroporosos y no porosos. Finalmente, la isoterma tipo IV es característica de materiales mesoporosos (Khalifaoui et al., 2003).

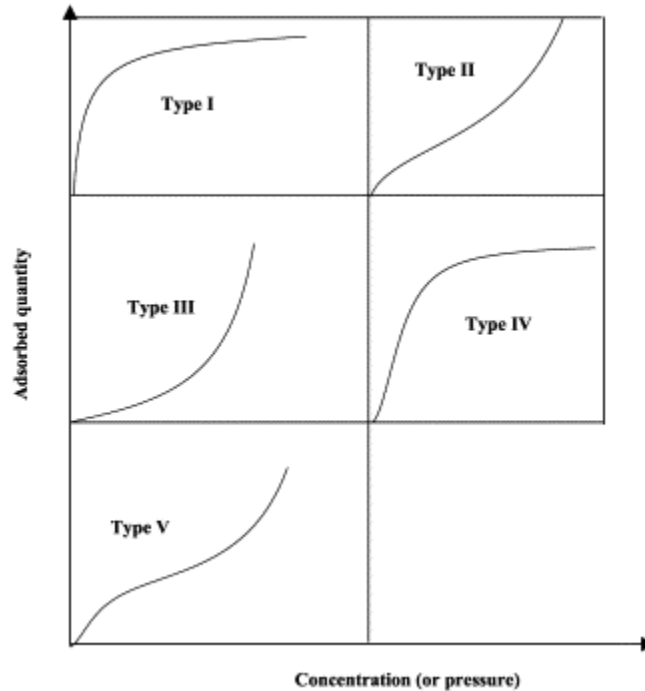


Figura 3. Los cinco tipos de isoterma de adsorción de acuerdo con la clasificación de Brunauer, Emmett y Teller (Khalfaoui et al., 2003).

1.1.2. Modelos teóricos de isotermas de adsorción

Existen distintos modelos de equilibrio de adsorción que ayudan a identificar y predecir de manera confiable los parámetros de adsorción, el mecanismo por el que se da este fenómeno, la expresión de las propiedades y la capacidad del adsorbente que se está utilizando.

1.1.2.1. Isoterma de Langmuir

Esta isoterma fue desarrollada originalmente para describir la adsorción entre las fases gas-sólido en carbón activado, sin embargo, ahora es de las más utilizadas por su facilidad para ajustar sistemas de tipo sólido-líquido, sólido-gas, gas-líquido y líquido-líquido (Ecuación de Langmuir en líquidos simples y tensoactivos), además de que presenta una sencilla expresión matemática que consta de dos parámetros. Sus postulados son los siguientes (Foo et al., 2010):

- La capa adsorbida tiene un determinado espesor equivalente al de las moléculas que lo forman, por lo que se considera en la adsorción la formación de una monocapa.

- La adsorción se da en un número fijo de sitios localizados y bien establecidos, todos ellos idénticos y equivalentes, siendo la superficie uniforme energéticamente.
- No se toman en cuenta las interacciones laterales ni impedimento estérico entre las moléculas adsorbidas, incluso en sitios adyacentes.

De acuerdo con los postulados anteriores, la ecuación de la isoterma de Langmuir es la siguiente:

$$q_e = \frac{QK_{eq}C_{eq}}{1 + K_{eq}C_{eq}}$$

Dónde:

q_e es la capacidad de adsorción en equilibrio.

Q es la capacidad máxima de cobertura de la monocapa.

K_{eq} es la constante de la isoterma de Langmuir.

C_{eq} es la concentración al equilibrio.

Gráficamente, se caracteriza por presentar una meseta, un punto de saturación de equilibrio, este debido a que una vez que una molécula ocupa un sitio, ese sitio no puede volver a ser usado como lugar de adsorción.

De acuerdo a estudios realizados la isoterma de Langmuir es una aproximación correcta a las isotermas de la MOF MIL53 (Al) (Boutin et al., 2010).

1.1.2.2. Isoterma de adsorción de BET (Brunauer, Emmett y Teller)

Esta isoterma es más aplicada a sistemas de equilibrio gas-sólido, su desarrollo fue enfocado a sistemas de adsorción multicapa con rangos de presión relativa de 0.05 a 0.30 que corresponden a una cobertura de mono capa entre 0.50 y 1.50 (Foo et al., 2010). Los postulados usados para realizar una expresión matemática son los siguientes (Khalifaoui et al., 2003):

- Las adsorciones son producidas en sitios bien definidos en la superficie.
- La interacción molecular considerada es que una molécula puede actuar como un único sitio de adsorción para una molécula de la capa superior.
- Las moléculas de gas solo interactúan con las capas adyacentes, es decir, la última capa está en equilibrio con la fase gaseosa.

- A presión de saturación, el número de capas de la molécula tiende al infinito.

La ecuación asociada al método de BET se presenta con mayor detalle en la sección 3.7 Fisisorción de nitrógeno (Método de BET).

1.1.3. Curvas de rompimiento (adsorción-desorción)

Cuando se realiza un estudio de adsorción en una columna de lecho fijo donde se alimentan gases, se establece un proceso de transferencia de masa entre una fase móvil (adsorbato) y una fase sólida (adsorbente).

Existe una relación entre la concentración inicial y final (C/C_0) del adsorbato en función del tiempo, esta es denominada curva de rompimiento, que presenta una característica forma de "S" (Figura 4). Estas curvas son importantes para el diseño de una columna de adsorción, debido a que ofrecen información del comportamiento dinámico de la concentración del analito en función del tiempo. Este fenómeno ayuda a determinar la longitud del lecho, la vida útil y su tiempo de regeneración.

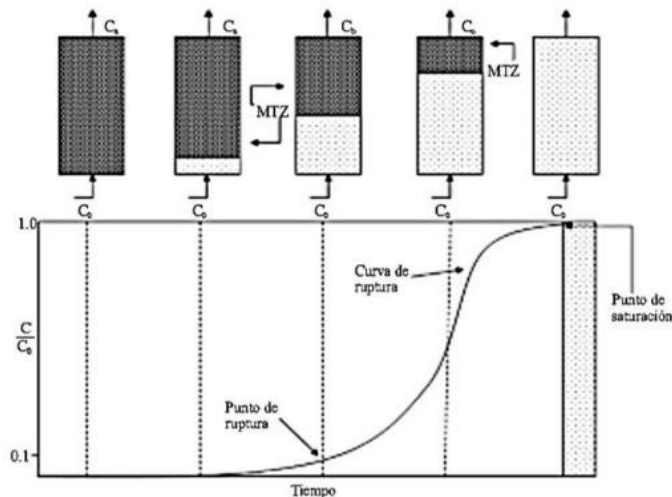


Figura 4. Curvas de rompimiento que muestra el comportamiento típico donde la MTZ (zona de transferencia de masa) va disminuyendo conforme aumenta la concentración del adsorbato en la muestra (Rios & Ortega, 2013).

Al momento de ingresar una corriente de gas que contiene a un adsorbato de concentración inicial (C_0) en una columna empacada, inicialmente el adsorbente remueve rápidamente al adsorbato por lo que al final del sistema dicho gas se encuentra libre de él. Al aumentar el volumen de gas que atraviesa la columna, la zona de transferencia de masa comienza a disminuir y la concentración del adsorbato al final (C) del sistema comienza a aumentar con

el tiempo hasta llegar a un valor constante por lo que se comienza a notar una meseta (Ríos et al., 2013).

Para el presente trabajo de investigación se usará un sistema de adsorción, en el que se colocará un lecho fijo de MIL53(Al) impregnada con cationes de sodio y se analizarán tres parámetros: el tiempo de rompimiento, el tiempo de saturación y la capacidad de adsorción del material.

El tiempo de rompimiento (Breakthrough Time, BT) es el tiempo empleado para alcanzar la concentración a la salida del lecho de 10% de la concentración inicial. En caso del tiempo de saturación, es el que indica el momento en que la concentración del adsorbato es constante ($C/C_0=1$). Por último, la capacidad de adsorción se refiere a la concentración de gas adsorbido por gramo de adsorbente sólido utilizado.

1.2. Estructuras metal orgánicas (metal organic frameworks, MOF).

Las estructuras metal orgánicas, MOF por sus siglas en inglés “metal organic frameworks”, son una nueva clase de materiales porosos aplicables en procesos de catálisis, electroquímica y una gran cantidad de propósitos emergentes, pero son principalmente estudiados en el área de adsorción y separación de gases (Zou et al., 2018).

Se caracterizan por presentar una red estructural cristalina definida, ésta está formada por iones metálicos conectados entre sí por ligandos orgánicos enlazadores que da como resultado una estructura en 3D, que contienen canales en 1D en forma de un entramado ordenado de canales y cavidades, donde es posible el alojamiento de moléculas “huésped” como H_2 , CH_4 , CO_2 y H_2S (Isaeva et al., 2019). Esta estructura cristalina facilita la caracterización de las MOF mediante métodos de difracción de rayos X, además de otros métodos, que son descritos más adelante, que permiten conocer las propiedades de su superficie y poros.

Son sintetizados mediante una reacción solvotérmica entre especies orgánicas e inorgánicas obteniendo enlaces fuertes. En las esquinas presentan unidades que contienen metales, estas unidades son llamadas unidades de construcción secundaria (SBU) (Tan et al., 2015). Una amplia variedad de SBU y enlazadores orgánicos proporciona muchas posibilidades de diseñar estructuras y ajustar las propiedades de los materiales sintetizados dependiendo del uso que se planea darles, lo que ha llevado a que se estudien gran cantidad de compuestos cada año.

Una alta cantidad de MOF cuentan con un alta estabilidad térmica y química. Además, presentan estructuras microporosas (poros < 2 nm), proporcionando áreas superficiales altas (hasta 5900 m²/g) y volúmenes de poro de hasta 2 cm³/g (Tan et al., 2015).

Cuentan con ventajas en comparación con los materiales porosos tradicionales como las zeolitas y carbones (Tan et al, 2015) (Isaeva et al., 2019). Estas ventajas son:

- Su síntesis se lleva a condiciones controlables
- Forma controlada de los poros y dimensionalidad
- Áreas superficiales elevadas
- Entorno químico personalizado
- Estructuras porosas flexibles y ordenadas
- Funcionalización para aplicaciones específicas
- Regeneración con un costo energético bajo, existen materiales que, a condiciones ambiente son regenerados

Estas características hacen que las MOF sean prometedoras en su uso para tecnologías energéticas como el almacenamiento de H₂ y CH₄ y la captura de CO₂ y H₂S (Tan et al., 2019).

Sin embargo, algunas MOF presentan una desventaja, la baja estabilidad en presencia de agua, ya que el agua podría desplazar el ligando unido, lo que llegaría a provocar un colapso en la estructura o bloquearía los sitios de adsorción. Ejemplos como la MOF-5, MOF-177, HKUST-1, MOF-74 presentan esta desventaja. Esta estabilidad frente al agua es un problema para las aplicaciones de las MOF debido a que en entornos industriales la humedad está presente en el medio ambiente (Tan et al., 2015).

Además de lo anterior, es muy importante tomar en cuenta factores como la pureza del producto, su fácil regeneración, la vida útil del material, el consumo de energía, el costo de producción, etcétera, cuando se elegirá un tipo de MOF. Una de las grandes desventajas de las MOF es que es un adsorbente caro (Tan et al., 2015), por lo que se requiere una funcionalización o modificación en su estructura mediante una impregnación de grupos activos que mejoren aún más las características con las que ya cuenta.

1.2.1. Estructuras metal orgánicas tipo MIL53 (Al).

Las MOF del tipo MIL-n son llamadas así debido a que su síntesis fue realizada en el Instituto de Materiales Lavoisier. Una de las principales es la MIL53, que es una MOF isoestructural construida de distintas maneras, por $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$, $\text{FeO}_4(\text{OH})_2$ o $\text{CrO}_4(\text{OH})_2$, que son unidos por grupos dicarboxilatos del enlazante (“linker”) tereftalato (Furukawa et al., 2013).

Para este trabajo de investigación será utilizada la MOF MIL53(Al) que es una cadena infinita de octaedros formada por la coordinación de Al^{3+} por grupos tereftalato y OH^- . Los ligandos de tereftalato apuntan en cuatro direcciones, lo que hace que se creen poros unidimensionales en forma de rombo con un diámetro interno de aproximadamente 0.85 nm (Furukawa et al., 2013). Además, es una estructura estable y reversiblemente flexible, esta característica se debe a la presencia de los grupos hidroxilo (Li et al., 2012). Presenta una alta estabilidad térmica de hasta 700 K, un área superficial cercana a $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, así como estabilidad en presencia de agua (Kubo et al., 2012), ya que llega a adsorber moléculas de agua a temperatura ambiente, pero simplemente aumentando su temperatura se libera el agua presente.

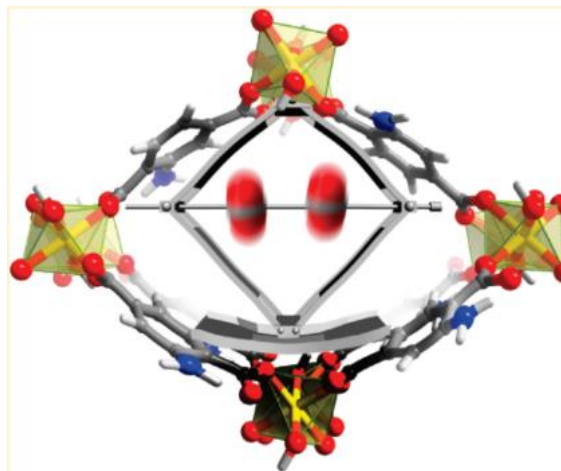


Figura 5. Estructura de la MOF MIL53(Al) (Kubo et al., 2012).

Esta MOF presenta un efecto de respiración (Isaeva et al., 2019), ésta es una característica de gran interés para su uso en adsorción, liberación de fármacos, electroquímica y catálisis (Li et al., 2019). Estudios demuestran que la MIL53 sin funcionalizar presenta una capacidad de adsorción de hasta 40% en peso de CO_2 (Sumida et al., 2012).

Para explicar este efecto de “respiración”, en la figura 6 se presenta el sistema de canales con los que cuenta la MIL53: a) los canales están ocupados por moléculas desordenadas y libres de ácido 1,4-bencenodicarboxílico; b) es la forma calcinada, donde los canales ya se encuentran vacíos; c) es la forma a temperatura ambiente, en el que una molécula de agua se encuentra en el centro de los canales. Los octaedros grises son las estructuras de $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$; los círculos negros son átomos de carbono; y los círculos grises son átomos de oxígeno (Loiseau et al., 2004). Se observa que los canales se “contraen” al tener la presencia de una molécula huésped y se expanden después de liberarla.

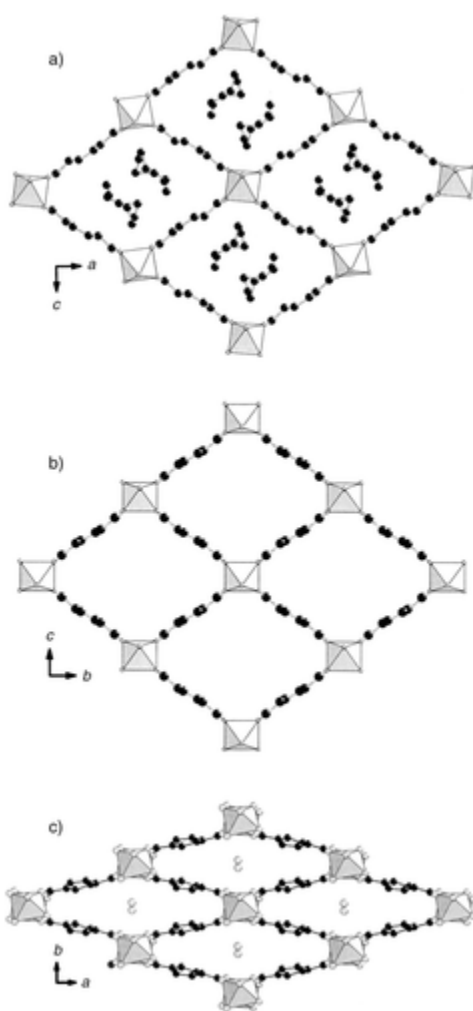


Figura 6. Vista de las estructuras 3D de los canales de la MIL53(Al) ejemplificando su efecto de “respiración” (Loiseau et al., 2004).

En estudios anteriores ya han sido usadas las MOF para aplicaciones como adsorción de gases, sin embargo, se lleva a cabo un tratamiento posterior a la síntesis (procesos post síntesis) para aumentar su capacidad de adsorción disminuyendo el costo que se tiene para su uso (Mulfort et al., 2009). La introducción de cationes alcalinos en las estructuras de las MOF es un estudio prometedor debido al bajo peso atómico y la alta afinidad por las moléculas que interesa capturar, como el H₂, el H₂S y el CO₂.

En 2008, la MOF con fórmula Zn₂(NDC)₂(diPyTz)(NDC=2,6-naftalenodicarboxilato, diPyTz = di-3,6-(4-piridil)-1,2,4,5-tetrazina) fue funcionalizada con cationes litio y sodio lo que se vio reflejado en el aumento de su capacidad de adsorción al adsorber H₂ de 1.12% a 1.45% y 1.60% en peso respectivamente a 1 atm y 77 K (Kubo et al., 2012) este aumento se asoció a que el catión aumentó la interacción del H₂ con el material, sin embargo, no se presentaron cambios significativos en los calores de adsorción, lo que implica que el H₂ no interactúa directamente con iones con los que fue funcionalizado el material. Las isothermas de nitrógeno sugieren que la mejora se da en la superficie microporosa del material, facilitando la adsorción de las moléculas huésped (Mulfort et al., 2009).

Posteriormente, en 2012 fue impregnada la MIL53(Al) con soluciones alcohólicas (etanol) de LiNO₃, la concentración fue variada para modificar la cantidad dopada y para eliminar los aniones nitrato se elevó la temperatura del material a 573 K. La presencia del catión litio mejoró la capacidad de adsorción de H₂ en el material de 1.66 a 1.84% masa a 1 atm y 77 K, dicha mejora fue asociada a que el catión actuó como un sitio de adsorción con mayor afinidad al H₂. Se realizaron estudios similares con fines comparativos, pero con el uso de cationes como Na⁺, Mg²⁺ y Ca²⁺, comprobando que mejoran la captura de H₂ a 1.76%, 1.76% y 1.69% masa respectivamente (Kubo et al., 2012).

En el caso de la adsorción de H₂S, utilizando como adsorbentes zeolitas se demostró que se alcanza una capacidad total de 0.13 mmol/g con una regeneración por medio de un lavado básico y calcinación, proceso energético ineficiente; otra alternativa probada fue el uso de materiales de carbón activado alcalino, con los que se alcanzó una capacidad total de 6.18 mmol/g, pero la regeneración es menor debido a que el proceso se da mediante quimisorción. En 2019 haciendo uso de la MIL53(Al) sin proceso alguno post síntesis se alcanzó una capacidad total de 18.5 mmol/g (Zárate et al., 2019).

Por otra parte, se tienen resultados de que con la MOF MIL53(Al) sin recibir un proceso post síntesis para el mejoramiento de su capacidad de adsorción de CO₂, ésta alcanzó un

valor de aproximadamente 10 mmol/g a 30 bar, que es un valor muy por encima de lo encontrado haciendo uso de zeolitas y comparable con el uso de carbones (Bourrelly et al., 2005), sin embargo, el hecho de que se llevara a condiciones controladas provoca un aumento en los costos de operación del proceso.

En este trabajo de investigación será utilizada la MIL53(Al), se le realizará un proceso de impregnación haciendo uso de NaNO_3 , esperando que la presencia del catión sodio aumente la capacidad de adsorción del material, aumentando su afinidad por las moléculas de H_2S y CO_2 , debido al aumento en la polaridad de la MOF. Finalmente, como ya se mencionó, el tamaño de las cavidades internas de la MIL53(Al) es de 0.85 nm y el tamaño del diámetro interno de las moléculas H_2S y CO_2 es de 0.36 nm (Shah et al., 2017) y 0.33 nm (Li et al., 2012) respectivamente, por lo que no debería existir problema alguno relacionado con el tamaño de las moléculas que se interesa adsorber.

1.3. Difracción de Rayos X (DRX).

Esta técnica de laboratorio tiene como objetivo obtener información cristalográfica del material, además, de la revisión de la pureza de dicho material. La difracción se da cuando un haz de rayos X de determinada longitud de onda incide en una estructura cristalina y al chocar con un átomo el haz es difractado. Se fundamenta en la Ley de Bragg (Nikalje et al., 2019):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

Esta relaciona el ángulo de incidencia (θ) con la distancia entre planos (d_{hkl}) y la longitud de onda de la radiación utilizada (λ). Los subíndices h , k y l corresponden a los índices de Miller que definen a un plano de la celda unitaria del material. Cabe recalcar que el ángulo de incidencia del haz de rayos X es igual al ángulo de difracción.

1.4. Microscopía electrónica de barrido con espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS).

La microscopía electrónica de barrido con espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) es una técnica utilizada para la identificación y cuantificación de los elementos presentes en una muestra. Es una de las técnicas más importantes para caracterizar en términos de pureza y estequiometría

Los sistemas EDS se montan en microscopios electrónicos de barrido (SEM) y utilizan el haz principal del microscopio para generar rayos X característicos. Funciona según el

principio de que la estructura atómica única tendrá picos de espectro de emisión de rayos X. Las partículas altamente energéticas como el electrón o un haz de rayos X pueden incidir sobre la muestra. Esto excita al electrón del nivel de energía interno creando así un agujero en él. El electrón del nivel de energía exterior ahora puede transitar a este nivel de energía interior liberando el exceso de energía en forma de fotones de rayos X. El número y la energía de estos fotones de rayos X se miden con un espectrómetro de dispersión de energía, que es un dispositivo de estado sólido que discrimina entre las energías de los rayos X. Estos datos dan la información de la composición de la muestra (Khatua & Das, 2020). En la figura 7 se muestra un ejemplo del sistema montado en el SEM para llevar a cabo un análisis de EDS.

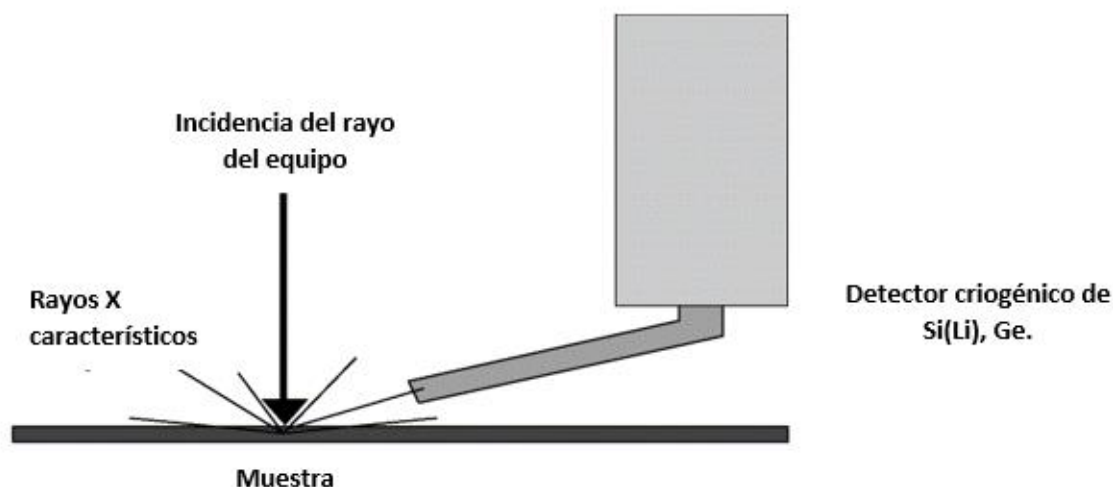


Figura 7. Sistema montado en el SEM para llevar a cabo un análisis de EDS (Khatua & Das, 2020).

1.5. Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR).

Es un método altamente sensible, esta técnica tiene la capacidad de reconocer grupos funcionales, proporcionando información sobre los cambios estructurales y químicos en una muestra (Nikalje et al., 2019). En la espectroscopia infrarroja, la radiación IR pasa a través de una muestra, parte de la radiación es absorbida por la muestra y otra parte es atravesada (transmitida). El espectro resultante representa la absorción y transmisión molecular, creando una huella molecular de la muestra. Dicha huella no es igual a la de otra molécula, es única.

Se lleva a cabo haciendo uso de un interferómetro. Éste produce un tipo único de señal que tiene todas las frecuencias infrarrojas “codificadas” en él, el análisis es realizado en pocos segundos. La mayoría de los interferómetros emplean un divisor de haz que toma el infrarrojo entrante y lo divide en dos haces ópticos. Un rayo se refleja en un espejo plano que está fijo y el otro en un espejo que está en un mecanismo que permite que se mueva a una distancia muy corta del divisor de haz. Los dos rayos se reflejan en sus respectivos espejos y se recombinan cuando se encuentran en el divisor, la señal arrojada por el interferómetro es el resultado de estos dos rayos “interfiriendo” con cada uno. La señal resultante se llama interferograma, sin embargo, esta señal no puede ser interpretada directamente, por lo que se usa una técnica matemática llamada transformada de Fourier. Esta transformación es realizada por la computadora para después presentar un espectro de frecuencia para llevar a cabo su análisis, en conjunto el equipo con el que se realiza esta prueba es un espectrofotómetro (Mulfort et al., 2009).

Para hacer uso del equipo, se debe contar con una escala relativa para la intensidad de absorción, por lo que debe medirse un background, es decir, una medición sin ninguna muestra que interfiera en el camino del haz. Dicho espectro se puede comparar con la medición de la muestra para obtener un espectro.

1.6. Análisis de fisisorción de nitrógeno (Método BET).

Este tema fue tratado en la parte de los modelos teóricos de las isothermas de adsorción, sin embargo, se agregarán puntos importantes en esta sección.

Extendiendo la teoría clásica de adsorción de Langmuir, desde una monocapa a una adsorción ideal en multicapa y considerando el caso límite de infinitas capas, Brunauer, Emmett y Teller enunciaron en 1938 un nuevo modelo. El fundamento físico de dicho modelo considera que las moléculas se adsorben sobre la superficie del sólido, no teniendo en cuenta las interacciones laterales entre molécula de adsorbato (Nikalje et al., 2019).

Existen diversos métodos para la determinación del área superficial, pero uno de los más usados es el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) que realiza una adsorción de N_2 a 77 K, este se basa en la ecuación de BET (Brandani & Ruthven, 2004). A continuación, se presenta la ecuación de BET más específica para el uso de esta técnica de laboratorio, en comparación con la dada en la sección de modelos teóricos de las isothermas de adsorción.

$$\frac{1}{n_{ad} \left(\frac{P^o}{P} - 1 \right)} = \frac{C_{BET} - 1 P^o}{n_m C_{BET} P} + \frac{1}{n_m C_{BET}}$$

Donde P es la presión a la que se encuentra el sistema, ésta debe de ser menor o igual a la presión de vapor del gas (P^o).

C_{BET} es la constante de BET.

n_{ad} y n_m es la cantidad adsorbida y la cantidad adsorbida correspondiente a la monocapa de gas respectivamente.

Esta ecuación presenta las siguientes consideraciones:

- La adsorción se da en sitios específicos (sitios de adsorción).
- Los sitios de adsorción son energéticamente idénticos.
- No existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas.

Este modelo fue propuesto, inicialmente para interpretar la adsorción en sólidos no porosos, sin embargo, se ha generalizado su uso a la interpretación de isothermas tipo I gracias a la presencia de la constante de BET (Nikalje et al., 2019).

1.7. Cromatografía de gases (GC).

La cromatografía de gases (GC) es una técnica de laboratorio capaz de separar mezclas muy complejas, basada principalmente en las diferencias de punto de ebullición/presión de vapor y de polaridad (Nikalje et al., 2019). Realiza la separación de la muestra para después analizar cada componente pasándolos por uno de los muchos detectores con los que cuenta.

Funciona introduciendo una muestra a través de un puerto de inyección en la entrada (también llamado inyector). El gas portador, que es la fase móvil, pasa a través de la entrada, y barre la muestra hasta la columna, donde está la fase estacionaria. La columna está encerrada en un horno a temperatura controlada. La separación cromatográfica tiene lugar a medida que la mezcla viaja a través de la columna. Cuando los componentes separados de la muestra salen de la columna, entran en un detector, que proporciona una señal electrónica proporcional a la cantidad de analitos eluyentes (Larkin, 2011).

Existen diferentes detectores, hay modelos de conductividad térmica y captura de electrones, sin embargo, el detector más común es el de ionización de flama (FID). En este caso se utiliza una llama de hidrógeno para quemar los efluentes de la columna. Los

detectores de conductividad térmica no degradan los efluentes y no son tan sensibles como los detectores de ionización de flama, por otra parte, los de captura de electrones son especialmente sensibles a los compuestos halogenados (Larkin, 2011).

En este trabajo de investigación la técnica de cromatografía de gases es utilizada para conocer la cantidad de gas presente a la salida del adsorbedor, para así cuantificar la cantidad de gas adsorbido por el material analizado. Será utilizado un detector de conductividad térmica, debido a la naturaleza inorgánica de los gases que interesa analizar. Este detector compara la conductividad térmica de dos flujos de gases: el gas portador puro (de referencia), que en el caso de este trabajo de investigación es N_2 , y la muestra. El detector consiste en dos filamentos, uno de ellos se calienta a una temperatura constante con solo el gas portador, cuando la conductividad térmica del flujo gaseoso cambia, la temperatura y por lo tanto la resistencia eléctrica cambia, este cambio de resistencia es medido lo que permite analizar la muestra (Larkin, 2001).

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

Hipótesis

Al aumentar la polaridad de la estructura metal orgánica MIL53(Al) comercial por medio de la adición de cationes Na^+ , aumentará la capacidad de adsorción de las moléculas de H_2S y CO_2 a presión y temperatura ambiente.

Objetivos

General

Analizar el efecto de la concentración de cationes sodio en la capacidad de adsorción de H_2S y CO_2 en la estructura metal orgánica MIL53(Al) para ser usado como material adsorbente en la purificación de biogás.

Particulares

- Sintetizar la MOF MIL53(Al) dopada con diferentes concentraciones de cationes Na^+ .
- Determinar si la estructura cristalina de la MOF MIL53(Al) se conserva después del proceso de dopado con cationes Na^+ mediante un estudio de Difracción de Rayos X (DRX).
- Analizar las propiedades texturales de los materiales sintetizados antes y después del proceso de dopado.
- Determinar la concentración de cationes sodio (Na^+) que mejore la capacidad de adsorción de CO_2 y H_2S en la estructura metal orgánica MIL53(Al).

CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2. Desarrollo experimental.

En este capítulo se describen a detalle los procedimientos y materiales empleados para la síntesis de la MIL53(Al) impregnada con cationes sodio, las técnicas de caracterización y el sistema utilizado para la adsorción de las moléculas representativas presentes en una corriente sintética de biogás.

2.1. Materiales para la síntesis.

Para la síntesis del material se usó la MOF MIL53(Al) comercial Basolite A100 de la marca Aldrich, así como cloruro de sodio (NaCl) con una pureza de 99% y nitrato de sodio (NaNO₃) con una pureza de 99%, de la misma marca. A partir de este capítulo se le denomina MIL53(Al) a la MOF comercial Basolite A100 y MIL53(Al)-Na al material impregnado.

2.2. Síntesis de MIL53(Al)-Na

Se realizó la síntesis de la MOF MIL53(Al) dopada con cationes sodio haciendo uso de una solución orgánica con la concentración de los cationes que se espera tener. El proceso se llevó a cabo en las instalaciones de la Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT), mediante el siguiente procedimiento:

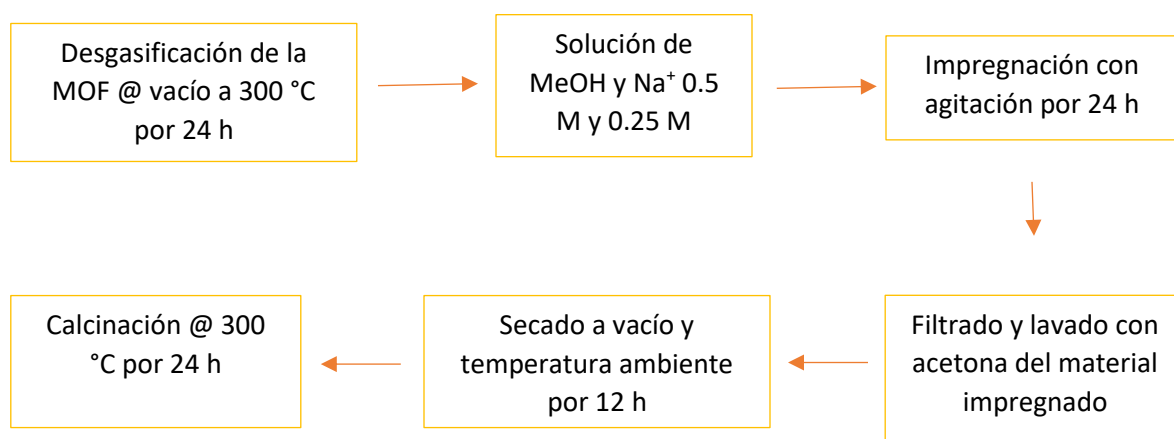


Figura 8. Diagrama de flujo de la síntesis de la MOF MIL53(Al)-Na.

El proceso de desgasificación se llevó a cabo en un equipo Micromeritics VacPrep 061 Simple Desgas System.

El procedimiento de síntesis se realizó inicialmente utilizando soluciones de NaCl/MeOH, pero al realizar la caracterización por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) la cantidad de Cl presente en la muestra era mayor que la de Na y al tratar de retirarla por medio de lavados con acetona también se reducía la cantidad de Na, por lo que fue necesario cambiar la sal precursora a NaNO_3 , de esta manera los restos de nitrato presentes podrían retirarse cuando la muestra fuera calcinada, evitando el problema de la presencia de iones Cl.

Al realizar la síntesis de las diferentes muestras, el etiquetado que fue utilizado es el siguiente:

MNa50M para la muestra sintetizada a partir de la sal NaCl de concentración 0.5 M.

MNa25M para la muestra sintetizada a partir de la sal NaCl de concentración 0.25 M.

MNa50 para la muestra sintetizada a partir de la sal NaNO_3 de concentración de 0.5 M.

MNa25 para la muestra sintetizada a partir de la sal NaNO_3 de concentración de 0.25 M.

2.3. Caracterización

Se utilizaron diferentes técnicas para la caracterización de la MOF MIL53(Al) y la MOF MIL53(Al)-Na con el objetivo de conocer las modificaciones que se pudieran presentar en el material después de la incorporación de los cationes de sodio. En esta sección se describe el procedimiento realizado, así como los materiales y equipos utilizados.

2.3.1. Difracción de Rayos X

El análisis por difracción de rayos X se llevó a cabo en las instalaciones del posgrado de la Facultad de Química de la UNAM. Las muestras caracterizadas fueron la MIL53(Al)-Na impregnada con las dos concentraciones de sodio utilizadas. El análisis por difracción de rayos X fue realizado antes de la impregnación, después de ésta y al término de cada una de las adsorciones para obtener información sobre su cristalinidad. El pretratamiento llevado a cabo es el siguiente:

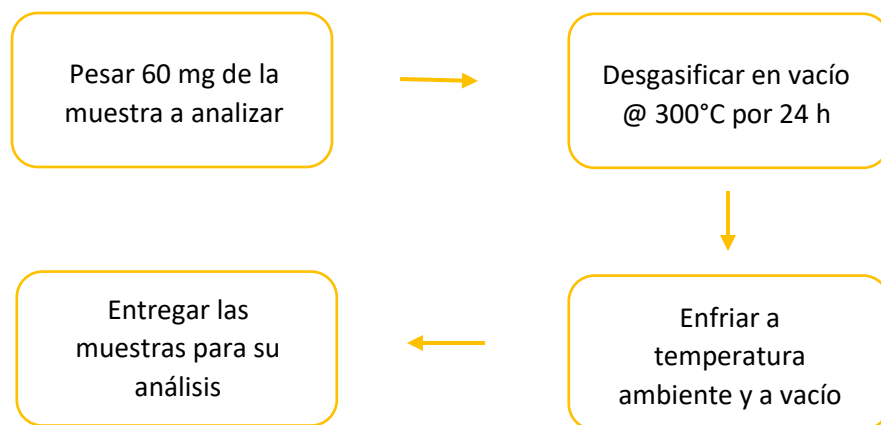


Figura 9. Diagrama de flujo del análisis de difracción de rayos X.

El equipo para llevar a cabo el análisis por difracción de rayos X es un difractómetro Bruker modelo D2 Phaser, con una configuración de θ - θ a 30 kV y 10 mA, una radiación $K\alpha$ de Cu ($\lambda=1.5417 \text{ \AA}$), un detector Linxeye equipado con un filtro de Ni para evitar la contribución de la radiación $K\beta$ de Cu.

2.3.2. Microscopia electrónica de barrido con espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS)

La técnica de Microscopia de barrido con espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) permitió determinar la cantidad de sodio y aluminio presente en las muestras MIL53(Al) y MIL53(Al)-Na. Se analizaron las dos muestras de la MOF impregnada con las diferentes concentraciones de iones sodio, esto con el fin de poder realizar una comparación y determinar el grado de impregnación obtenido. Este análisis se realizó en las instalaciones de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAI) de la Facultad de Química (FQ)-UNAM.

No se requirió de un proceso de pretratamiento, simplemente se pesaron 60 mg de cada una de las muestras sólidas y fueron trasladadas a las instalaciones de la USAI-FQ-UNAM.

2.3.3. Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR)

La técnica de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) se realizó en las instalaciones de la Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT) de la FQ-UNAM. El análisis se hizo con las muestras MIL53(Al) y MIL53(Al)-Na a temperatura ambiente, con el fin de conocer y corroborar que ninguno de los grupos funcionales presentes en la molécula se vio afectado en el procedimiento de impregnación. El procedimiento realizado para esta técnica es el siguiente:

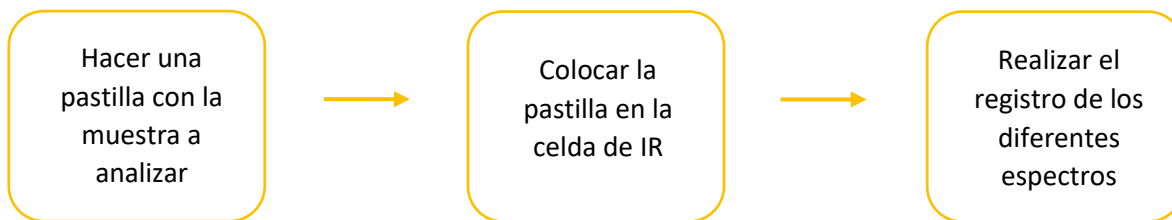


Figura 10. Diagrama de flujo del análisis de FT-IR.

La pastilla fue realizada diluyendo la muestra de polvo puro con KBr a temperatura ambiente.

El equipo para realizar el análisis es un espectrofotómetro FT-IR Thermo Nicolet modelo 6700. El registro de espectros fue utilizando 100 barridos por espectro y una resolución de 4 cm^{-1} .

2.3.4. Fisorción de nitrógeno (método BET)

El análisis de propiedades texturales, área superficial, se realizó mediante la técnica de fisorción de nitrógeno, por el método de BET, en las instalaciones de la Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT) de la FQ-UNAM. Las muestras caracterizadas fueron la MIL53(Al) y la MIL53(Al)-Na, con sus respectivas concentraciones de cationes sodio, a temperatura de nitrógeno líquido (77 K), suministrando diferentes cantidades de gas N_2 con el fin de obtener información relacionada al área superficial de la MIL53(Al) y el efecto de los cationes sodio impregnados en esta propiedad. Se realiza un pretratamiento previo al análisis como se muestra a continuación:

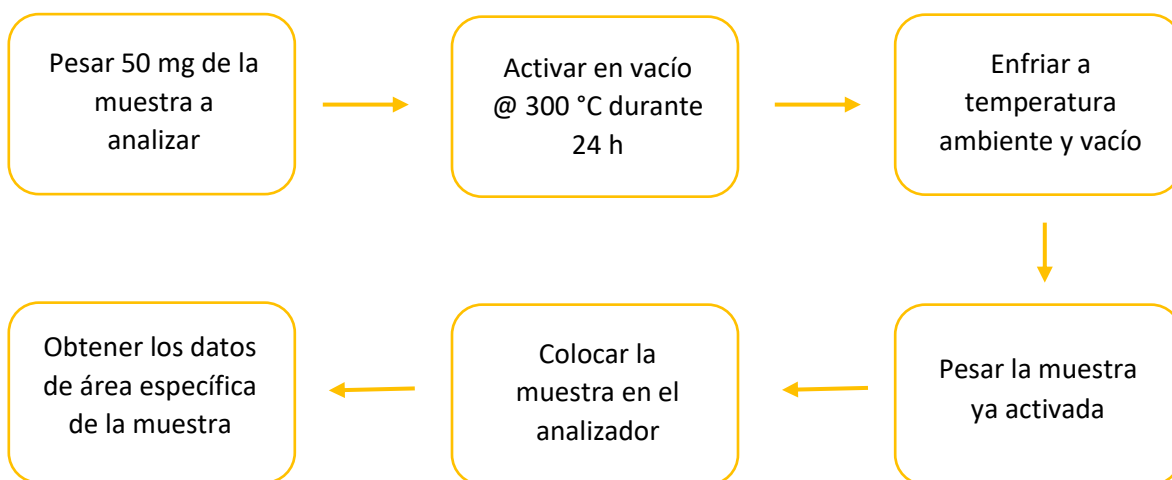


Figura 11. Diagrama de flujo del método BET para obtener el área específica de las muestras.

Para llevar a cabo la activación de las muestras se hizo uso de un equipo Micromeritics Vac Prep 061 Simple Degas System, y para el análisis de fisisorción de nitrógeno el equipo utilizado fue un analizador automático Micromeritics TriStar Surface Area and Porosity Analyzer.

2.4. Adsorción-Desorción de gases en proceso continuo.

Para llevar a cabo la adsorción de los diferentes gases, la muestra requiere de un pretratamiento en el que se tamiza el material con el fin de que el tamaño de partícula distribuido por el lecho sea el mismo, el tratamiento es el siguiente:

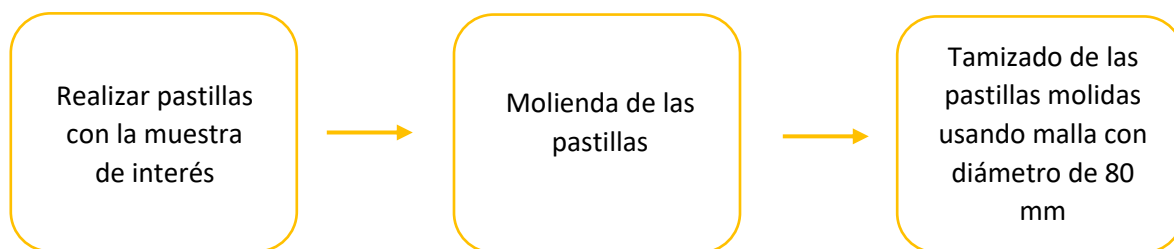


Figura 12. Diagrama de flujo del tratamiento de tamizado de las muestras.

La adsorción de los gases en las MOF MIL53(Al) y MIL53(Al)-Na, se llevó a cabo en un sistema de flujo continuo utilizando un lecho fijo que contenía al adsorbente y por el que se hace pasar una corriente de gas a diferentes concentraciones. El sistema fue construido en la Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT) de la FQ-UNAM, en la figura 13 se presenta un diagrama de flujo de proceso (DFP) simplificado del sistema.

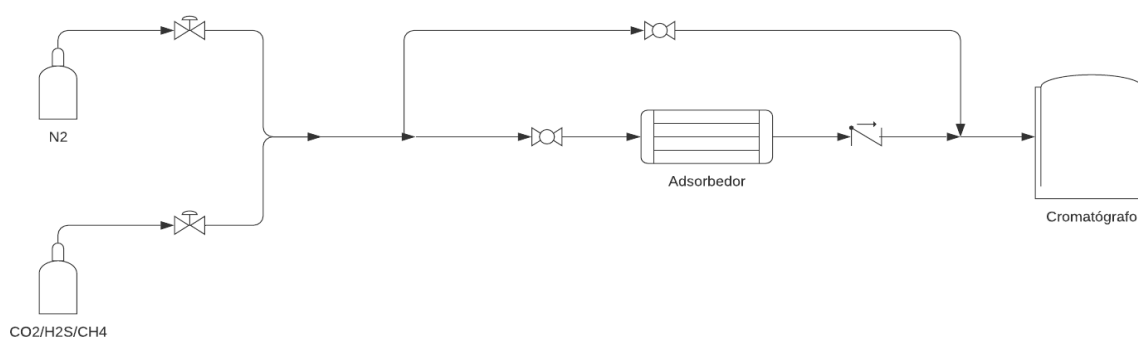


Figura 13. DFP del sistema continuo de adsorción.

El proceso de adsorción de gases a diferentes concentraciones se describe a continuación:

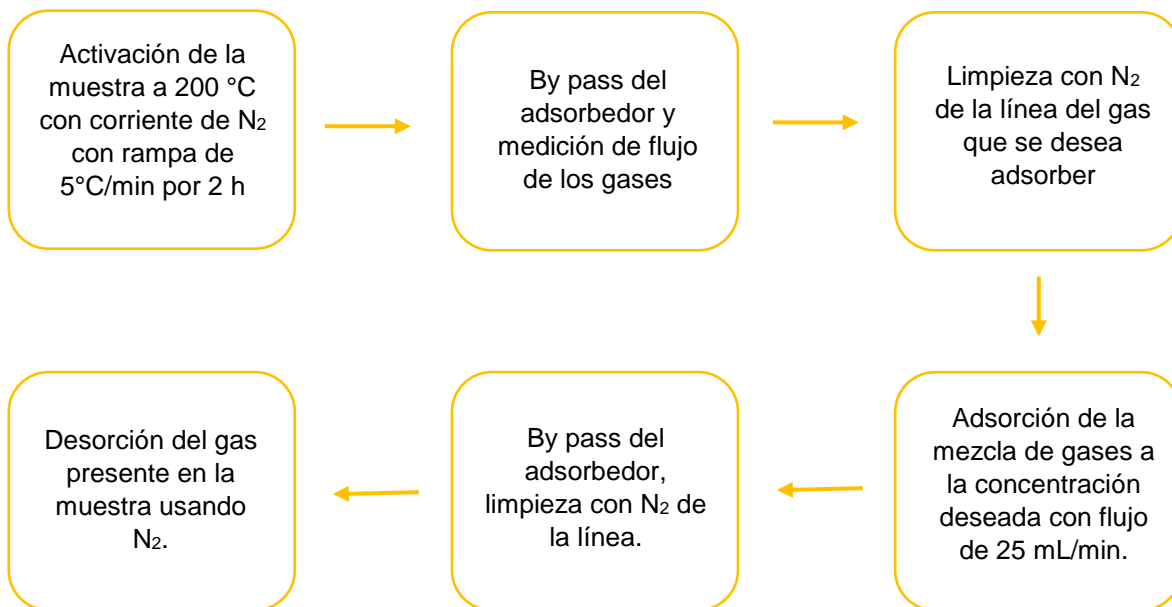


Figura 14. Diagrama de flujo del proceso de adsorción-desorción de gases.

El análisis de la corriente de salida se realizó mediante cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo (5890 SERIES II), con una columna capilar (30mx0.53mmx40µm) con válvula de inyección automática, equipado con un detector de conductividad térmica, para poder medir la concentración de los gases adsorbidos representados en cromatogramas, que consisten en picos de distintas intensidades que muestran información cuantitativa, ya que el área bajo la curva de los picos se considera directamente proporcional a la concentración de los gases de interés.

Este proceso es realizado también para el adsorbedor sin muestra, llamado “blanco”, para tener una línea base y con ésta realizar los cálculos pertinentes, y conocer la capacidad de adsorción del material.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y SU ANÁLISIS

3. Resultados y su análisis.

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos de los distintos materiales modificados. Primeramente, se presentan los resultados correspondientes a la caracterización por difracción de rayos X para conocer si el proceso de impregnación no afecta la estructura cristalina de la MOF MIL53(Al); continuando con los resultados de la cuantificación de la concentración de sodio impregnado.

Posteriormente, se muestran los resultados de la adsorción de N₂ y se realiza el análisis del área superficial después del proceso de dopaje, al igual que los resultados arrojados por la técnica de FT-IR para corroborar que la estructura de la MOF y sus grupos funcionales no tuvieron un cambio debido al proceso de adición de cationes Na⁺. Posteriormente, se presentan los resultados de la cuantificación de la capacidad de adsorción del material. Los cálculos realizados para esta determinación se encuentran en el anexo 3.

Finalmente, se presentan los resultados obtenidos de la caracterización por difracción de rayos X y fisisorción de N₂ al material después de las primeras pruebas de adsorción-desorción con el objetivo de verificar si el material es estable estructuralmente y si su área específica aparente se mantiene.

3.1. Cristalinidad. Difracción de Rayos X

Las MOF's son compuestos altamente cristalinos, su estructura cristalina es tomada como una de las características más importantes, por lo que se debe corroborar que dicha característica no se vea afectada después del proceso de impregnación o posteriormente a su uso como material adsorbente. Como se reportó en el Marco teórico la MIL53(Al) presenta distintas fases, MIL53(Al) It es la estructura de la muestra comercial hidratada, es decir, con H₂O adsorbida a temperatura ambiente y MIL53(Al) ht es la estructura después de ser activada en la mufla a 300°C por 24 horas.

La diferencia entre las fases ht y It reside en que la MOF a temperatura ambiente sigue hidratándose, por lo que, antes de realizar el proceso de adsorción es necesario llevar a cabo la activación de la muestra, lo cual permite retirar la mayor cantidad de H₂O presente en la MOF.

En la figura 15 se presentan los difractogramas de MNa25 después de su síntesis (MNa25 It) y después de su activación a 300°C (MNa25 ht), comparando con el difractograma de la base de datos cristalográfica (CIF) (Kubo et al., 2012). Se observa que las señales en

MNa25 It además de las presentes en la referencia se tienen picos adicionales en $2\theta=8.9$ y 15° indicando aparentemente que la cristalinidad de la MOF no se preserva después del proceso de impregnación. Sin embargo, después de un tratamiento térmico por 24 horas a 300°C , se observa que se tiene el mismo número de picos que en el difractograma de referencia CIF con pequeños corrimientos a mayores valores de 2θ lo que puede asociarse al cambio en la estructura cristalina por el efecto de respiración al adsorber moléculas de agua y/o CO_2 del ambiente. Se debe recordar que estos difractogramas fueron registrados a temperatura ambiente por lo que no se garantiza que el sólido no capture CO_2 y H_2O durante el análisis a diferencia de lo reportado en la literatura donde se llevan a cabo los experimentos en condiciones controladas (Bae et al., 2011) (Kubo et al., 2012).

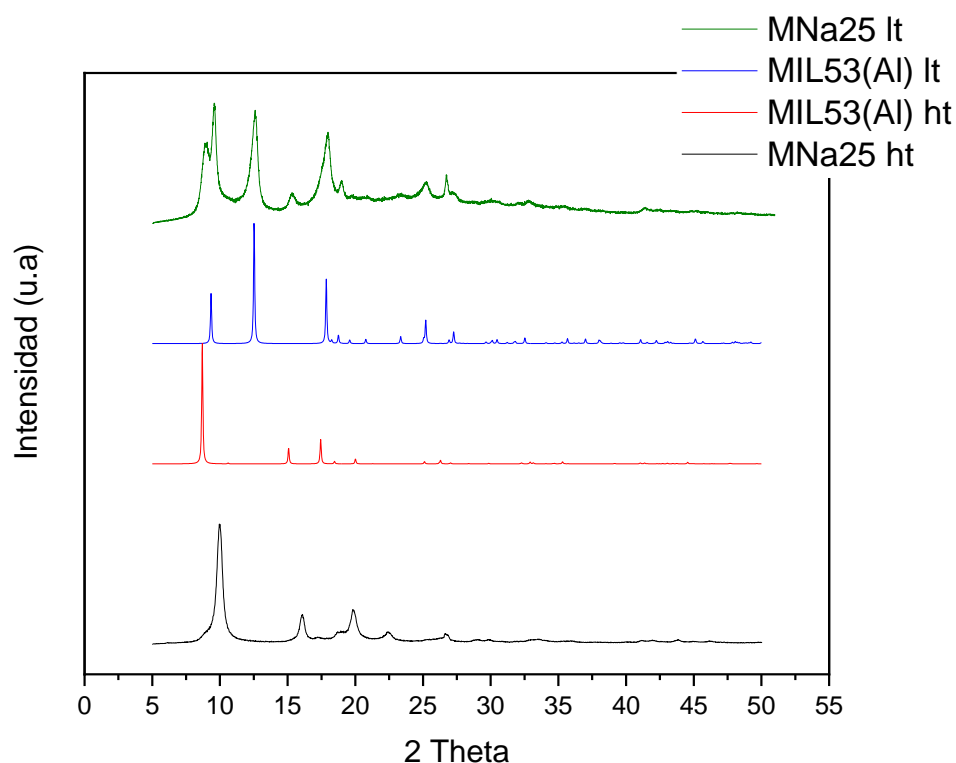


Figura 15. Difractogramas de MNa25 impregnada (MNa25 It) y después de activación a 300°C (MNa25 ht), comparados con los difractogramas CIF (MIL53 (Al) It y ht) (Kubo et al., 2012).

Para la muestra MNa50 se utilizó el mismo proceso de impregnación, pero con una solución de mayor concentración (0.5M) de cationes Na^+ , el resultado obtenido en lo referente a su cristalinidad es el mismo que para MNa25, por lo que el aumento en la concentración de cationes Na^+ no afecta la estructura de la MOF. Esto se presenta en la figura 16, donde el difractograma para MNa50 It corresponde al obtenido después del proceso de

impregnación, y el difractograma para MNa50 ht es el obtenido después de ser activada a 300°C, ambos son comparados con el difractograma reportado CIF (Kubo et al., 2012).

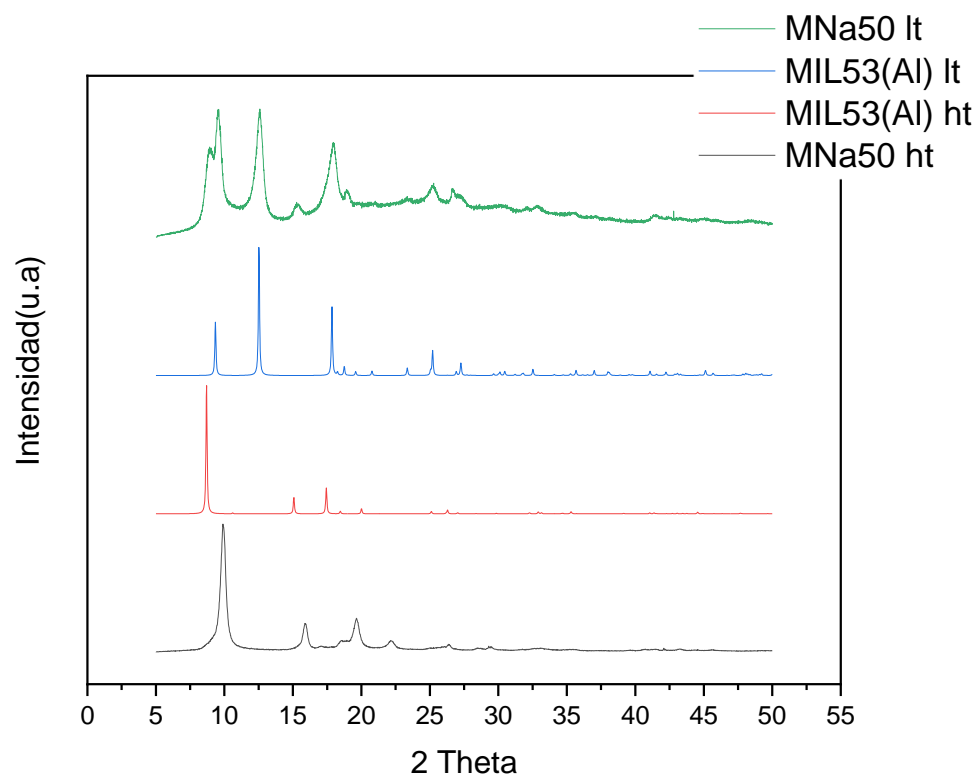


Figura 16. Difractograma de MNa50 ht y MNa50 It, comparado con el difractograma CIF (Kubo et al., 2012).

3.2. Contenido de Na⁺ en las muestras impregnadas

Una vez que se corroboró que las muestras no sufrieron modificaciones en su estructura durante la etapa de impregnación, es preciso determinar la cantidad real de sodio presente en la MOF. Para esto se llevó a cabo una caracterización, por medio de microscopía electrónica de barrido con espectrometría de dispersión de energía de rayos X, para obtener la cantidad de iones Na⁺ y Al presente en las muestras sólidas impregnadas y en la MOF original.

Los resultados obtenidos por la técnica de EDS se muestran en la Tabla 2. Se presenta la cantidad en mol/g de MOF de las especies Na⁺ y Al presente en cada muestra, la concentración de iones Na⁺ es reducida en comparación con el valor nominal, hablamos de un porcentaje de impregnación de 1.25% y 1.86% en función de la carga nominal que se esperaba tener para las muestras MNa25 y MNa50 respectivamente. El catión Na⁺ presenta

un diámetro de 1.9 Å por lo que se esperaría que entrará en la cavidad sin problema alguno, ya que es de menor tamaño que ésta (8.5 Å).

Tabla 2. Resultados de Análisis de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS).

MOF	Sal precursora	Na [mol/g] x10²	Al [mol/g] x10³
<i>MNa25</i>			
<i>nominal</i>	NaNO ₃	1.200	4.81
<i>experimental</i>		0.015	5.51
<i>MNa50</i>			
<i>nominal</i>		1.880	4.81
<i>experimental</i>		0.035	5.09

Realizando los cálculos descritos en el anexo 2, el porcentaje masa que corresponde a la cantidad de Na presente en la MOF es de 0.35 y 0.81%, para las muestras impregnadas con soluciones 0.25 M y 0.5 M respectivamente.

Las bajas concentraciones de cationes Na⁺ analizadas por EDS indican que es difícil incorporar el catión en la estructura, este comportamiento es reportado en la literatura, para el caso de impregnación con el catión Li⁺ donde la cantidad presente fue de 0.21% (Valenzuela, 2020). Aunque el porcentaje de cationes Na⁺ presentes en la MOF es bajo se espera que su presencia mejore la capacidad de adsorción del material.

3.3. Área específica de la MOF comercial e impregnada

Las MOF's presentan por lo general altas áreas superficiales, como se describió en el capítulo 2. Marco Teórico, el método BET permite conocer una aproximación a esta área, por lo que a los resultados obtenidos de esta técnica se le conocen como área específica.

Haciendo uso de la técnica de fisorción de nitrógeno se determinó el valor de las áreas superficiales de MNa25 y MNa50, además de la MIL53(Al) para conocer el efecto que tiene la impregnación de iones Na⁺ sobre esta propiedad. En la figura 17 se pueden observar las isotermas de adsorción de N₂ de cada muestra.

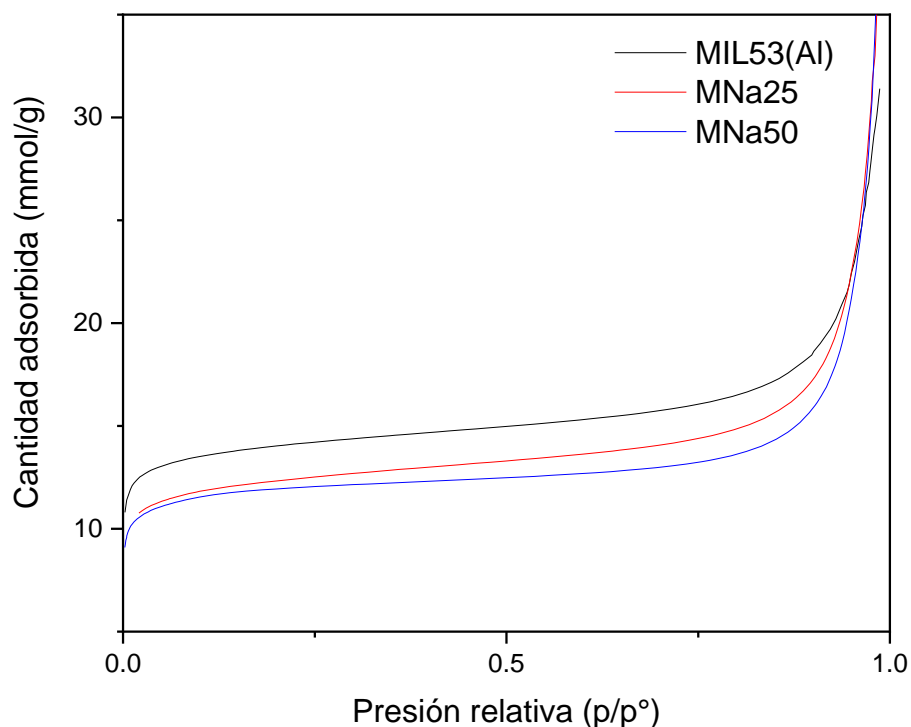


Figura 17. Isotermas de adsorción de N₂ de MIL53(Al), MNa50 y MNa25 a temperatura de 77 K.

La isoterma de la figura 10 presentan un comportamiento típico de un sistema microporoso esto de acuerdo a su forma (Khalfaoui et al., 2003). Las áreas superficiales obtenidas por el método BET del material sin impregnar y del impregnado con iones Na⁺ se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Área específica aparente obtenida por el método BET de las muestras MIL53(Al), MNa25 y MNa50 (m²/g)

Muestra	Área BET [m ² /g]
MIL53(Al)	1070
MNa25	946
MNa50	916

Como se puede observar en la Tabla 3, el área se ve disminuida un 11.6 y un 14.4% para MNa25 y MNa50 respectivamente, por lo que se concluye que la adición de Na⁺ no bloquea de manera significativa los poros del material.

3.4. Efecto de la adición de cationes Na^+ en los grupos funcionales presentes en la estructura de la MOF MIL53(Al)

Es importante analizar si los grupos funcionales presentes en la estructura metal-orgánica de partida MIL53(Al) se ven afectados por la impregnación de cationes sodio, para este análisis las dos muestras impregnadas se caracterizaron mediante la técnica de FT-IR, los espectros se presentan en la figura 18.

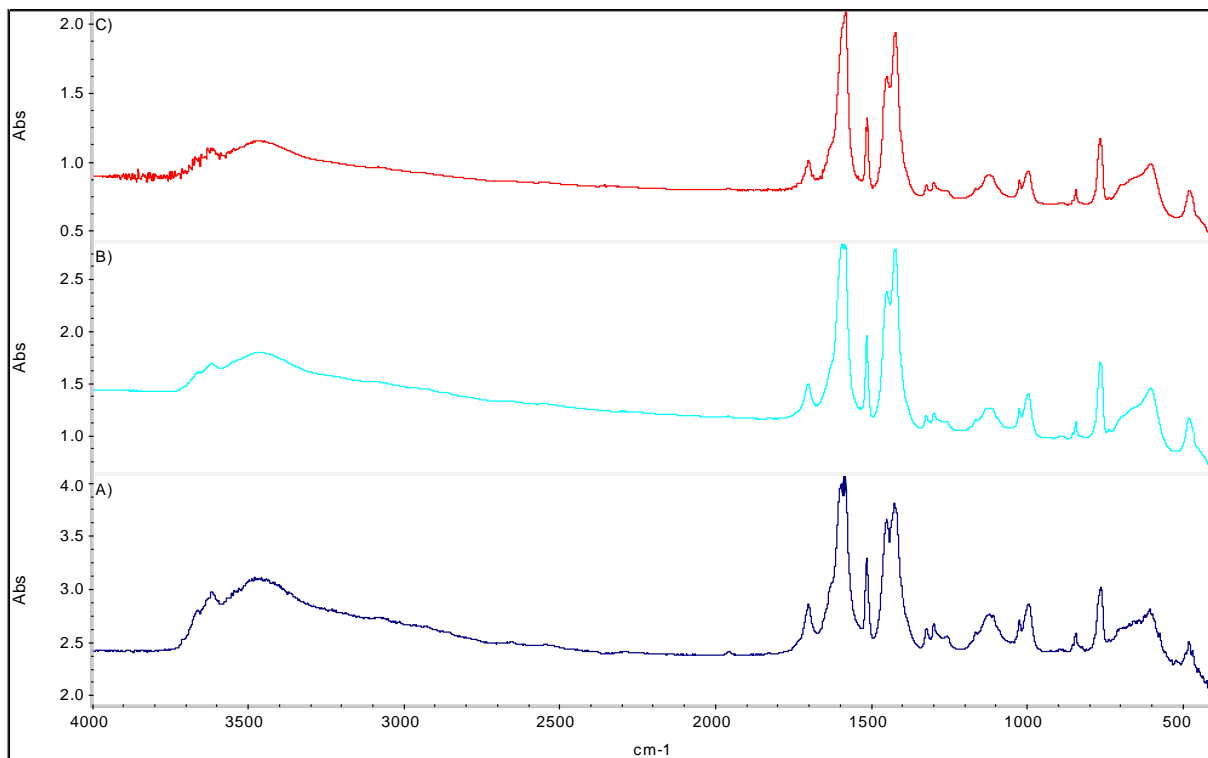


Figura 18. Espectros de FT-IR en muestras con KBr a temperatura ambiente. A) MIL53(Al); B) MNa25; C) MNa50.

Los espectros presentan prácticamente las mismas bandas, excepto en la región de $3500\text{-}3750\text{ cm}^{-1}$ hay una disminución de los máximos asociados a los grupos $\mu_2\text{-OH}$. Se puede observar en la figura 12 que a mayor concentración de cationes sodio en la muestra, la intensidad es menor. Esto indica que los grupos hidroxilo de la MOF son los sitios de anclaje de los cationes de Na^+ . El resto de las bandas asociadas a los diferentes grupos funcionales no se ven afectadas, indicando que se tiene la misma estructura que la MOF de partida es decir MIL53(Al).

La región de 1200-1750 cm^{-1} asociada al anillo estructural de la MOF (Nikalje et al., 2019), no se ve afectada por incorporación de los cationes ya que las bandas presentes no se desplazan, ni su intensidad es disminuida.

En resumen, la incorporación de dos concentraciones cationes sodio mediante un proceso de impregnación no provoca cambios en la estructura de la MOF MIL53(Al), se mantienen las propiedades texturales y los sitios de anclaje, de acuerdo con los resultados obtenidos por espectroscopia de infrarrojo parecen ser los grupos $\mu_2\text{-OH}$. Se comprueba una vez más que el proceso de impregnación no realiza alguna modificación en la estructura, corroborado lo obtenido en las pruebas de DRX.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de las pruebas de adsorción dinámica de tres moléculas de gases presentes en el biogás.

3.5. Adsorción

En esta sección se muestran los resultados asociados a las pruebas de adsorción de H_2S y CO_2 , para conocer si el material impregnado es una buena alternativa para realizar purificación a corrientes de biogás. Primeramente, se anexan los resultados de adsorción de H_2S , sus curvas de rompimiento y los resultados obtenidos de la capacidad de adsorción después de realizar los cálculos descritos en el anexo 3. Posteriormente, se presentan los resultados de la capacidad de adsorción de CO_2 , junto con sus curvas de rompimiento obtenidas a partir de estos gráficos. Adicionalmente, se muestra la caracterización de cada material después de realizar cierto número de ciclos de adsorción.

3.5.1. Adsorción de H_2S

Una ventaja que presenta la MOF MIL53(Al) sobre otros materiales similares es que en presencia de H_2S ésta conserva íntegra su estructura, además de contar una mejor capacidad de adsorción (Bae et al., 2011).

Se obtuvieron curvas de rompimiento de la MOF MIL53(Al) impregnada con iones Na^+ , MNa25 y MNa50 utilizando diferentes concentraciones de H_2S , con un flujo de 25mL/min de $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$. Estas curvas ofrecen tres parámetros importantes, el tiempo de rompimiento que indica el momento en el que la concentración de salida del lecho alcanza el 10% de la concentración inicial, el tiempo en que la muestra se satura, es decir cuando la concentración del adsorbato es constante ($C/C_0 = 1$), conocido como tiempo de saturación

y la capacidad de adsorción que nos dice la cantidad de gas adsorbido por gramo de adsorbente.

En la figura 19 se muestra un ejemplo de las curvas rompimiento de la MOF impregnada a concentraciones de gas de 5, 8 y 15%, de acuerdo con lo descrito en el capítulo 2. Marco Teórico en la sección de adsorción, la capacidad de adsorción de un material debería ser la misma sin importar la concentración del gas que se esté adsorbiendo, los parámetros que podrían llegar a variar son el tiempo de saturación y el tiempo de rompimiento, debido a la presencia de más o menos adsorbato, característica que podemos corroborar en la figura 19, ya que se puede observar que el tiempo de rompimiento y el de saturación se desfasan de acuerdo con la concentración de H_2S en la corriente de alimentación.

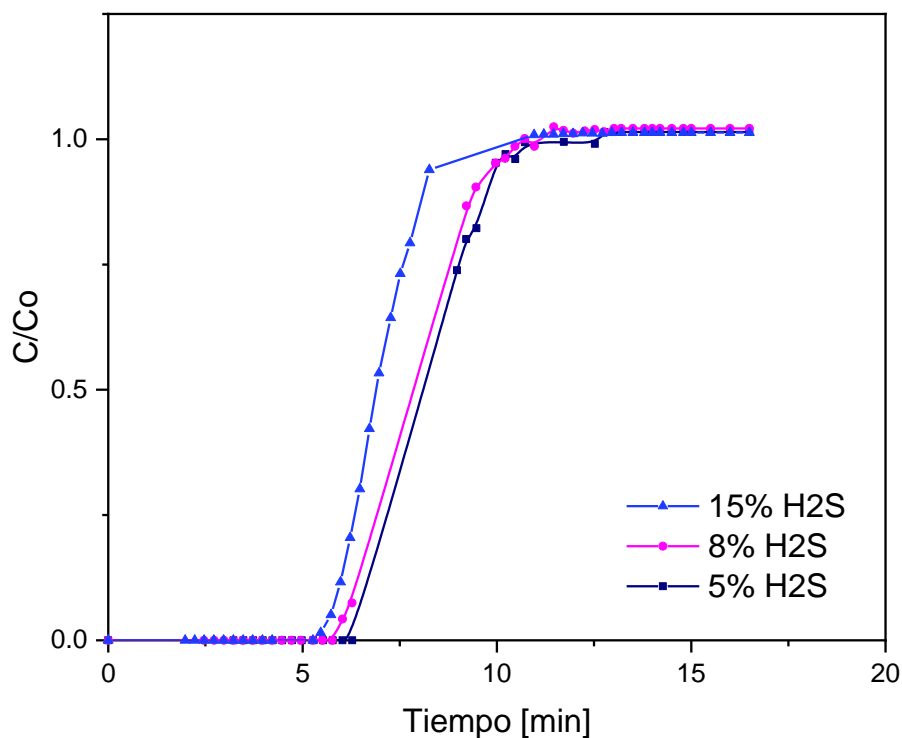


Figura 19. Curvas de rompimiento de H_2S (5%, 8% y 15% v/v de H_2S/N_2) para a MNa50 con un flujo de gas de 25mL/min, a temperatura ambiente ($20^\circ C$) y presión atmosférica CDMX (0.78 atm).

A partir de estas curvas y utilizando las curvas de rompimiento base, que en este caso es conocido como “blanco” y un método numérico descrito en el anexo 3 se calculó el valor de la capacidad de adsorción de cada material para cada uno de los ciclos de H_2S . Las curvas

de rompimiento utilizadas para MNa25 se presentan en la figura 20, con las cuales, restando al área bajo la curva del blanco, el área bajo la curva de la muestra en análisis permite conocer el valor de la capacidad de adsorción en mmol/gmuestra.

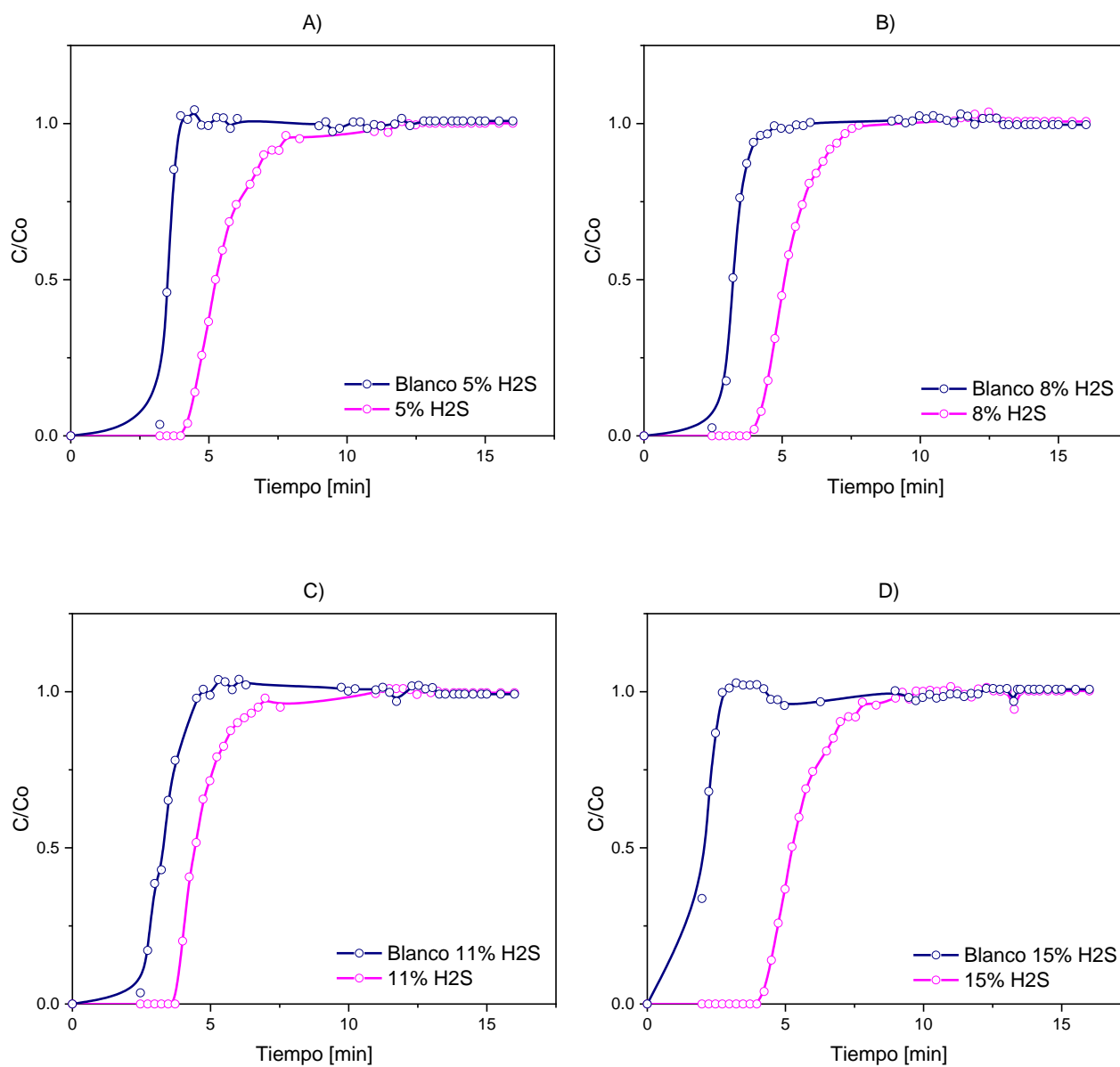


Figura 20. Curvas de rompimiento para cálculo de capacidad de adsorción de H₂S a diversas concentraciones A) 5%, B) 8%, C) 11% y D) 15% v/v H₂S/N₂ de MNa₂₅.

En la Tabla 4 se muestran los resultados de los cálculos de la capacidad de adsorción para IMNa25 a cada concentración de H₂S utilizada, además de los tiempos de saturación y rompimiento. Como se esperaba el tiempo de rompimiento fue siendo menor conforme aumenta la concentración de H₂S en la corriente de alimentación al adsorbedor, esto es debido a que al haber mayor concentración de gas en el saturador los sitios de adsorción se saturan en un menor tiempo, por consiguiente, el tiempo de saturación del material también se ve reducido.

La capacidad de adsorción obtenida se encuentra en un intervalo de 22 a 25.5 mmol/gmuestra, por lo que se concluye que el aumento en la concentración del adsorbato no modifica en gran medida la capacidad de adsorción de la MOF, ésta se mantiene en promedio en 23.94 mmol/gmuestra para MNa25.

Tabla 4. Capacidad de adsorción de H₂S para MNa25.

<i>MNa25</i>			
<i>Concentración H₂S [%v/v H₂S/N₂]</i>	<i>Tiempo de rompimiento T_B [min]</i>	<i>Tiempo de saturación T_S [min]</i>	<i>q_{H₂S} [mmol/gmuestra]</i>
5	4.40	7.75	25.32
8	4.25	7.50	24.38
11	4.00	7.00	23.17
15	4.00	7.10	22.87

Por otra parte, al aumentar la concentración de cationes Na⁺ presentes en la MOF se espera que aumente la capacidad de adsorción, debido a que el catión permite una mejor interacción entre el adsorbente y el adsorbato por un efecto de polarización.

En la figura 21 se muestran las curvas de rompimiento de la muestra y el blanco para MNa50. El comportamiento es el mismo que en MNa25, sin embargo, es necesario realizar los cálculos pertinentes para conocer los parámetros que ofrecen las curvas de rompimiento (tiempo de rompimiento, tiempo de saturación y capacidad de adsorción) y de esta manera comparar con lo obtenido en MNa25.

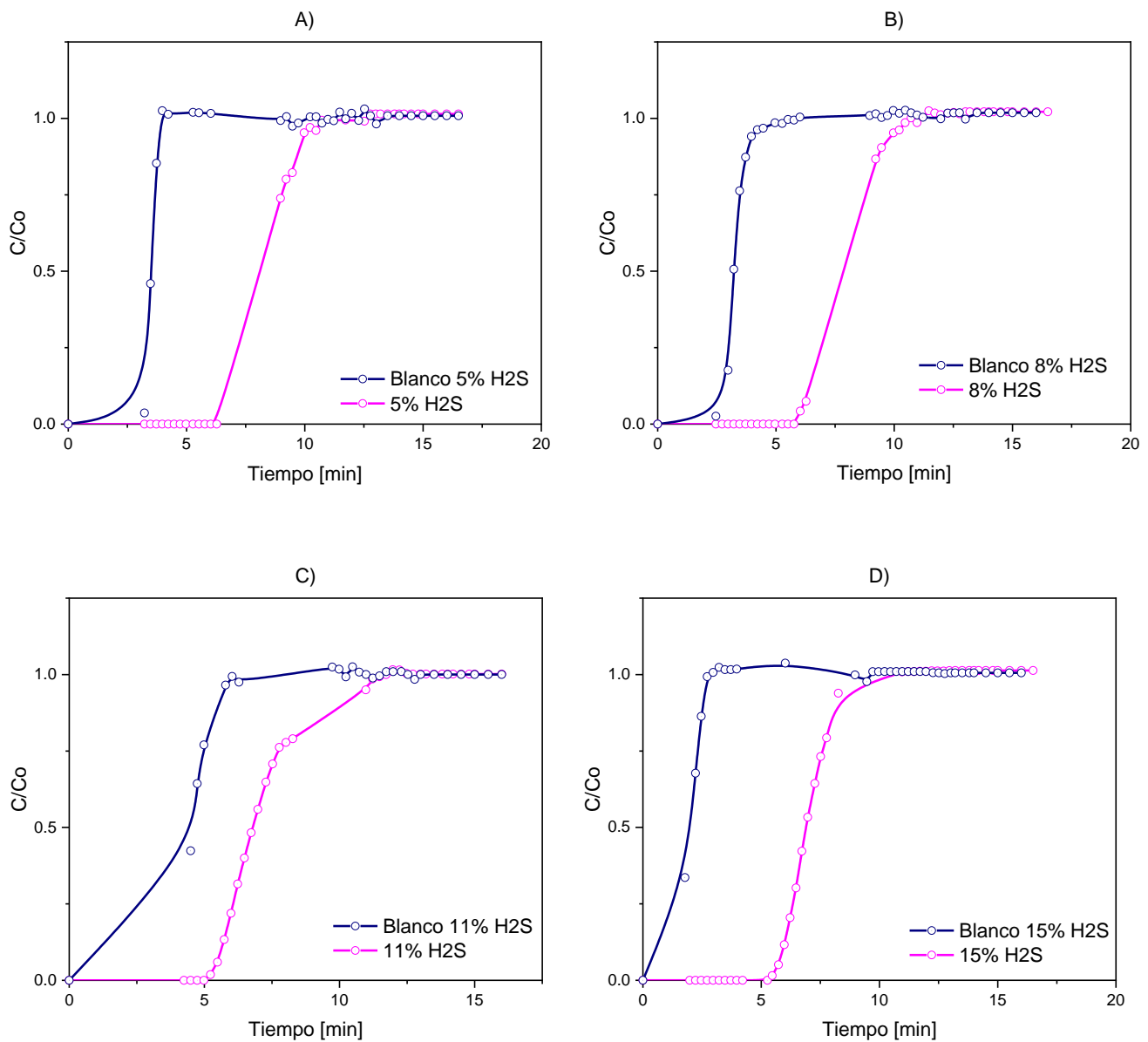


Figura 21. Curvas de rompimiento para cálculo de capacidad de adsorción de H₂S a diversas concentraciones A) 5%, B) 8%, C) 11% y D) 15% v/v H₂S/N₂ de MNa50.

Después de desarrollar el procedimiento descrito en el anexo 3, en la Tabla 5 se muestran los resultados de los parámetros obtenidos de las curvas de rompimiento de MNa50. Como se puede observar en la Tabla 5, los tiempos de rompimiento continúan con la tendencia de disminuir conforme aumenta la concentración de adsorbato. A diferencia de lo obtenido con MNa25, los tiempos de rompimiento de MNa50 son mayores, indicando posiblemente un mayor número de sitios de adsorción. Por otra parte, el tiempo de saturación es

evidentemente mayor que el de MNa25, asociado a que el material adsorbe más moléculas de gas por lo que se satura en un tiempo mayor, por ende, se esperaría que su capacidad de adsorción también se incremente.

Finalmente, llevando a cabo los cálculos a partir de los datos obtenidos de las curvas de rompimiento para la determinación de la capacidad de adsorción de MNa50 se observa que es mayor que la obtenida para MNa25, por lo que se puede concluir que la presencia de 2.33 veces más cantidad de cationes Na⁺ en la MOF MIL53(Al) mejora la interacción entre el adsorbente y el adsorbato. Esta capacidad de adsorción se encuentra entre 30 y 37 mmol/gmuestra, con un promedio de 33.64 mmol/gmuestra, siendo 9.7 mmol/gmuestra mayor que la obtenida con MNa25. Como se observa, la capacidad de adsorción de la MOF no es directamente proporcional al aumento en la concentración de cationes Na⁺ agregados al material, sin embargo, es un aumento considerable, por lo que resulta factible el aumento en la cantidad de cationes impregnados.

Tabla 5. Capacidad de adsorción de H₂S para MNa50.

<i>MNa50</i>			
<i>Concentración H₂S [%v/v H₂S/N₂]</i>	Tiempo de rompimiento T _B [min]	Tiempo de saturación T _S [min]	q _{H₂S} [mmol/gmuestra]
5	6.60	10.00	37.10
8	6.45	9.75	35.24
11	5.75	8.50	31.32
15	6.00	8.00	30.90

Cabe señalar, que con cada muestra se realizaron cuatro ciclos de adsorción-desorción encontrando una capacidad de adsorción similar después de cada ciclo, por lo que es posible considerar que el material se regenera casi en su totalidad debido a que el proceso que se presenta es una fisisorción. Para el proceso de regeneración es necesario llevar a cabo un ciclo de desorción con un flujo de gas de N₂ igual al utilizado para la adsorción a temperatura ambiente. En la Tabla 6 se tiene el porcentaje de cambio en la cantidad adsorbida por cada ciclo para cada material sintetizado.

Tabla 6. Porcentaje de disminución en la capacidad de adsorción por ciclo de adsorción de H₂S.

Ciclo (% H ₂ S/N ₂)	Muestra	
	MNa25	MNa50
5 – 8%	3.71%	5.01%
8 – 11%	4.96%	11.12%
11 – 15%	1.29%	1.34%

De acuerdo con los resultados obtenidos, la presencia del catión Na⁺ en la estructura de la MOF permite una mejor capacidad de adsorción de la molécula H₂S, debido a que aumenta la polaridad del ligando, mejorando la interacción con la molécula a adsorber. Además, hay que considerar que no sólo los sitios responsables de la adsorción son aquellos que están ocupados por cationes sodio, también son responsables los sitios μ₂-OH. Estos sitios pueden formar enlaces por puente de hidrógeno con las moléculas de H₂S.

Finalmente, en la figura 22 se muestran los resultados obtenidos, a las mismas condiciones y utilizando el mismo equipo en las mismas instalaciones, de la capacidad de adsorción de la MOF MIL53(Al) comercial (Valenzuela, 2020) en mmol/m² x10² comparados con los resultados de MNa25 y MNa50.

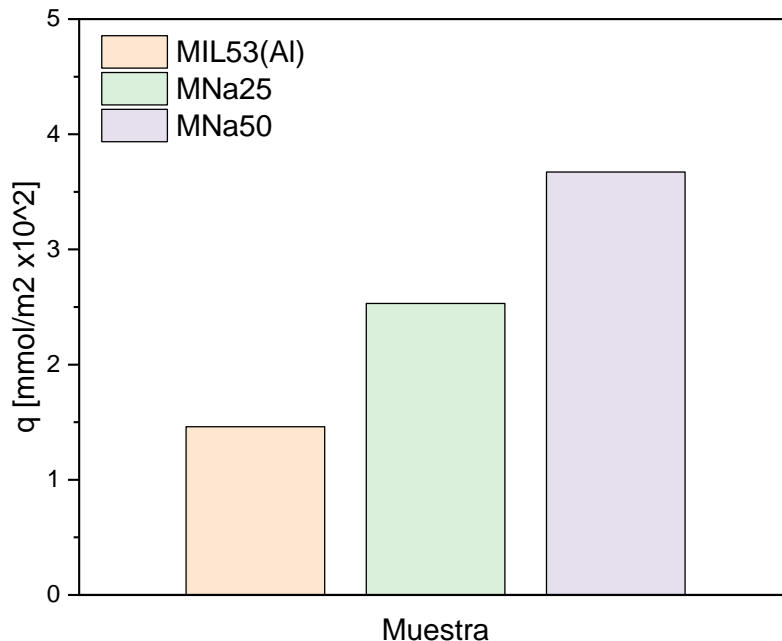


Figura 22. Comparación de la capacidad de adsorción de H₂S (mmol de H₂S /m² de MOF).

Como se puede observar el aumento en la capacidad de adsorción es considerable al impregnar los cationes sodio en la MOF, es de 1.73 y 2.52 veces mayor para las muestras MNa25 y MNa50 respectivamente, lo que hace factible la adición del catión Na⁺ a la estructura de la MIL53(Al).

3.5.1.1. Análisis estructural de la MOF MIL53(Al) después de 4 ciclos de adsorción-desorción de H₂S

Es importante conocer el efecto que tienen 4 ciclos de adsorción-desorción de H₂S en la estructura de la MOF, es decir si existen los cambios en sus características (cristalinidad, estructura, área específica aparente y capacidad de adsorción). Con respecto a esta última ya se comprobó que puede regenerarse casi totalmente llevando a cabo una desorción con flujo de N₂, sin embargo, esto debe corroborarse mediante las mismas técnicas de caracterización utilizadas al principio.

Principalmente, se debe analizar si la estructura no sufrió un cambio después del proceso de adsorción-desorción de H₂S, esto mediante un análisis de difracción de rayos X. En la figura 23 se muestran los difractogramas de MNa25 It y MNa50 It comparados con los de

MNa25 DA y MNa50 DA referente a la MOF impregnada después de cuatro ciclos de adsorción-desorción. Se puede observar que el material no se ve afectado en su cristalinidad y estructura debido a que los difractogramas no se ven modificados al realizar el proceso de adsorción, por lo que se corrobora que el material es regenerable.

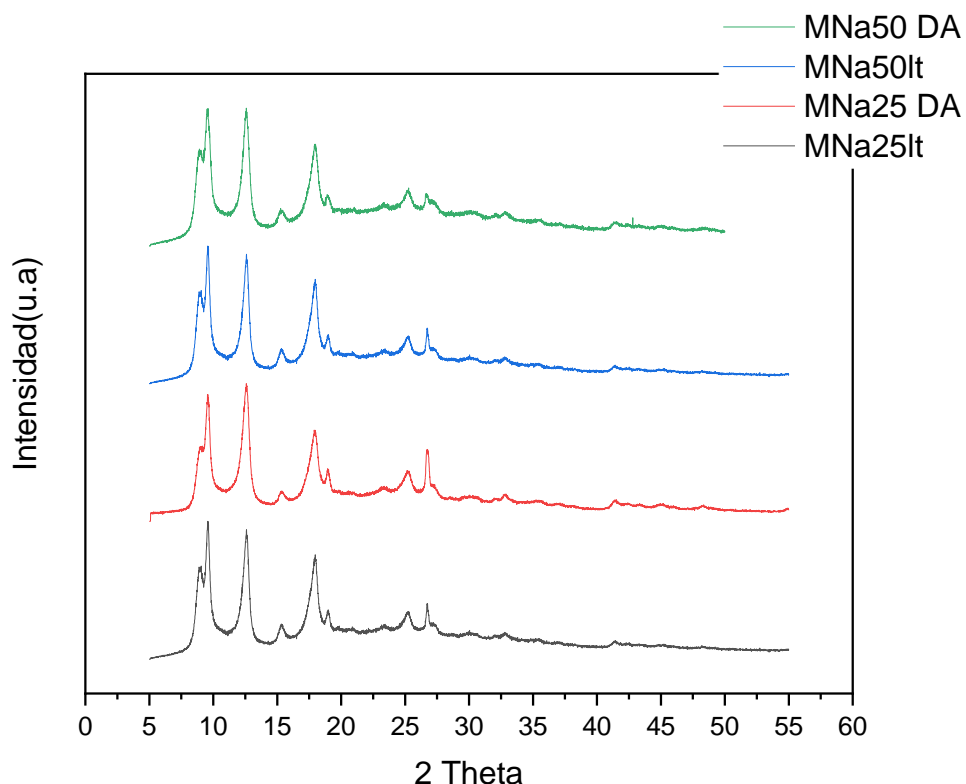


Figura 23. Difractograma de MNa25 y MNa50 en fase It (MNa25 It y MNa50 It) y después de cuatro ciclos adsorción de adsorción-desorción de H₂S a temperatura ambiente y presión atmosférica CDMX (MNa25 DA y MNa50 DA).

Por otra parte, se debe realizar un análisis de fisisorción de nitrógeno para conocer si el área específica aparente se vio afectada después de los ciclos de adsorción-desorción llevados a cabo. Los resultados se presentan en la Tabla 7. Existe una disminución en el área específica aparente de los materiales MNa25 y MNa50 de 31.61% y 20.63% respectivamente, sin embargo, no es una disminución importante corroborando que el material puede seguir siendo utilizado para realizar ciclos de adsorción-desorción de H₂S u otro gas. Esta pérdida de área se ha reportado en la literatura, para otras estructuras metal orgánicas, es posible se deba a la formación de polisulfuros que no se pueden desorber a temperatura ambiente impidiendo la regeneración total del material (et al. Baerlocher, 2015).

Tabla 7. Área específica aparente (método de BET) antes y después de cuatro ciclos adsorción de H₂S.

Material	Área BET [m ² /g]	Área BET después de adsorción de H ₂ S [m ² /g]
MNa25	946	647
MNa50	916	727

Con el objeto de investigar el cambio en la capacidad de adsorción de la MOF's al disminuir el área específica aparente después de cuatro ciclos de adsorción-desorción de H₂S se realizaron dos ciclos más.

3.5.1.2. Análisis de la capacidad de adsorción-desorción después de 6 ciclos de adsorción de H₂S en la MIL53(Al)-Na

Las curvas de rompimiento de los ciclos 5 y 6 de adsorción que se realizaron (5% y 15% de H₂S/N₂) se presentan en el anexo 4. El comportamiento que se observa en las curvas es el mismo descrito para los materiales en sus primeros ciclos de adsorción-desorción. En la figura 24 se muestra un ejemplo de las curvas de rompimiento con su blanco para MNa25 en presencia de una mezcla de H₂S/N₂.

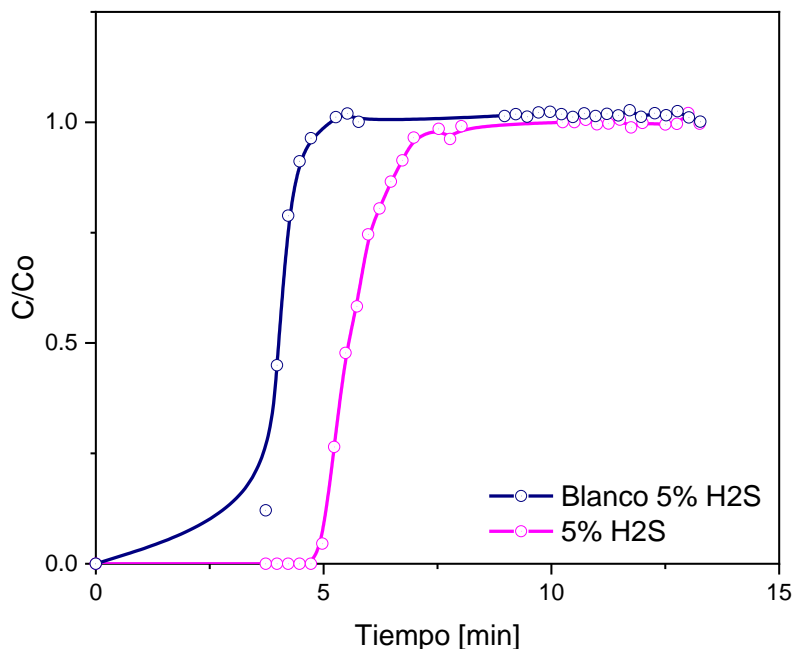


Figura 24. Curva de rompimiento para cálculo de la capacidad de adsorción de H₂S a 5% v/v H₂S/N₂ de MNa₂₅.

En las Tablas 8 y 9 se muestran los valores obtenidos del tiempo de rompimiento, el tiempo de saturación y la capacidad de adsorción de cada material después de 6 ciclos de adsorción.

El valor de la capacidad de adsorción para MNa₂₅, Tabla 8, no sufre una disminución importante ya que, en los primeros ciclos de adsorción en promedio adsorbía 23.94 mmol/g muestra y este caso adsorbe aproximadamente 23.43 mmol/g muestra, por lo que se puede concluir que el material es fácilmente regenerable y al ser H₂S permite la formación de puentes de hidrógeno que generan más sitios de adsorción además, dependiendo del número de ciclos de adsorción-desorción de H₂S que se le puedan realizar lo haría un material atractivo desde el punto de vista económico. Por otra parte, el tiempo de rompimiento y de saturación continúa con el comportamiento notado en los primeros ciclos de adsorción, es decir, conforme aumenta la concentración del adsorbato el tiempo de rompimiento y saturación disminuye.

Tabla 8. Capacidad de adsorción de H₂S para MNa25 en el segundo ciclo

MNa25 DA			
Concentración de H ₂ S [%v/v H ₂ S/N ₂]	Tiempo de rompimiento T _B [min]	Tiempo de saturación T _S [min]	q _{H₂S} [mmol/gmuestra]
5	5.10	7.00	24.79
15	4.25	6.30	22.07

En la Tabla 9 se presentan los resultados de la capacidad de adsorción de H₂S de MNa50, que adsorbió en promedio 29.40 mmol/gmuestra, por lo que hubo una ligera disminución en su capacidad de adsorción de este gas, ya que en los primeros ciclos había adsorbido en promedio 33.64 mmol/gmuestra dado que no es drástica la disminución obtenida, se considera aún como un material regenerable. Por otra parte, el tiempo de rompimiento y tiempo de saturación presentan la misma tendencia, una disminución conforme se aumenta la concentración del adsorbato.

Tabla 9. Capacidad de adsorción de H₂S para MNa50 en dos ciclos más.

MNa50 DA			
Concentración de H ₂ S [%v/v H ₂ S/N ₂]	Tiempo de rompimiento T _B [min]	Tiempo de saturación T _S [min]	q _{H₂S} [mmol/gmuestra]
5	5.40	7.25	28.43
15	4.75	6.50	30.36

La disminución de la capacidad de adsorción después de seis ciclos para MNa25 y MNa50 es de 2.13% y 12.60% respectivamente. Realizando una comparación con la disminución del área específica aparente que es de 31.61% y 20.63% para cada una, observamos que no existe una relación entre estos porcentajes debido a que la molécula de interés tiene la capacidad de formar puentes de hidrógeno entre ellas y estos pueden fungir como sitios de adsorción. En conclusión, el aumento en la concentración de cationes Na⁺ presentes en la MOF también aumenta el valor de su capacidad de adsorción de H₂S de manera significativa debido a que esta molécula es polar, por lo que la presencia del metal podría estar generando interacciones ion-dipolo con mayor fuerza, lo que mantendría mejor unido al ácido con la superficie del material. Además, se pueden generar puentes de hidrógeno

lo que haría que existieran más sitios de adsorción y por ende exista la misma capacidad de adsorción, aunque haya una disminución en el área específica aparente.

3.5.2. Adsorción de CO₂

De acuerdo con lo revisado en la literatura, se espera que la MIL53(Al) sin ningún proceso post síntesis alcance una capacidad de adsorción de hasta 6.18 mmol/g de CO₂ (Valenzuela, 2020). Por lo que se espera que esta capacidad aumente con la presencia de los iones Na⁺, sin embargo, debe tomarse en cuenta el hecho de que el material utilizado es el que se regeneró después de realizar un número de ciclos de adsorción-desorción de H₂S, lo que podría mostrar una disminución en esta capacidad.

Se realizó el proceso de adsorción-desorción de distintas concentraciones de CO₂ con un flujo de 25mL/min en la MOF impregnada con iones Na⁺ para obtener las curvas de rompimiento y de esta manera conocer los tres parámetros que estas curvas proporcionan.

En la figura 25 se muestra un ejemplo de las curvas de rompimiento de la MOF impregnada, el resto se muestran en el anexo 4.

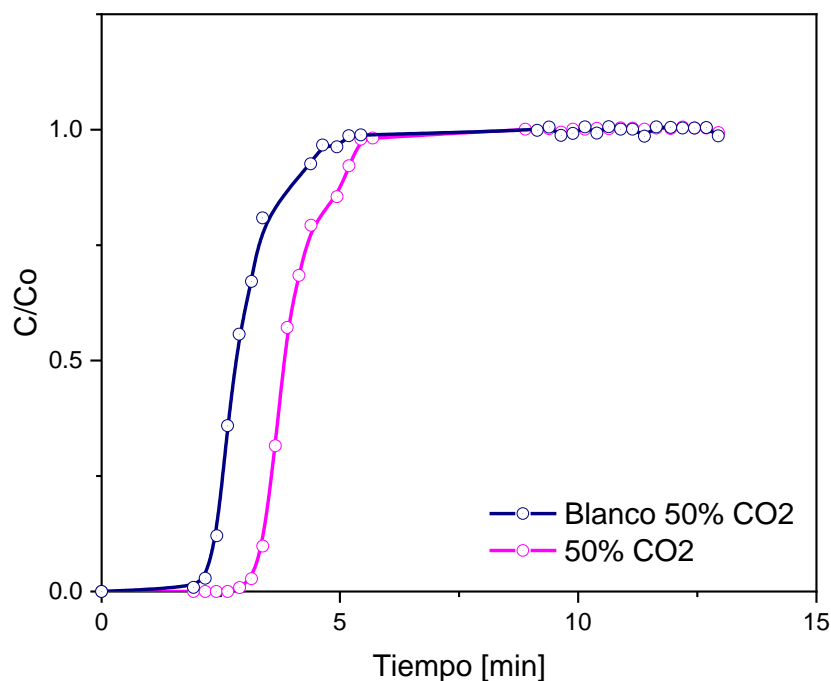


Figura 25. Curvas de rompimiento de CO₂ (50% v/v de CO₂/N₂) para MNa50 con un flujo de gas de 25 mL/min, a temperatura ambiente (22°C) y presión atmosférica CDMX (0.78 atm).

Se realizaron curvas de rompimiento base (blancos), en donde se deja pasar el gas sin MOF en el adsorbedor para poder realizar el procedimiento matemático descrito en el anexo 3 y de esta manera conocer la capacidad de adsorción de CO₂ de la MOF MIL53(Al). Las curvas de rompimiento usadas para este cálculo son las mostradas en el anexo 4, el área bajo la curva de la muestra se resta del área bajo la curva del blanco lo que permite conocer el valor de su capacidad de adsorción de la MOF MNa25 en mmol/gmuestra.

Los resultados obtenidos de la capacidad de adsorción de CO₂ para MNa25 se presentan en la Tabla 10. La capacidad de adsorción de CO₂ se encuentra en un intervalo de 8.5 a 9.5 mmol/gmuestra, es decir, la concentración del adsorbato presente en la corriente de alimentación no modifica de manera significativa la capacidad de adsorción de la MOF. La presencia de los iones Na⁺ a esta concentración, muestra un aumento en su capacidad de adsorción teniendo un valor promedio de 9.01 mmol/gmuestra, siendo mayor a los 6.18 mmol/gmuestra reportado en la literatura (Valenzuela, 2020).

Tabla 10. Resultados de la capacidad de adsorción de CO₂ en MNa25.

Concentración CO ₂ [%v/v CO ₂ /N ₂]	Tiempo de rompimiento T _B [min]	Tiempo de saturación T _S [min]	q _{CO2} [mmol/gmuestra]
30	3.50	5.00	8.59
50	3.30	4.20	9.43

Al existir un aumento en la capacidad de adsorción de CO₂ en MNa25, se espera que para la muestra MNa50 con mayor área superficial y mayor contenido de cationes de sodio se obtenga un mayor efecto en la cantidad adsorbida de CO₂.

De acuerdo con las curvas de rompimiento parece ser el mismo comportamiento que con MNa25. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 11, los parámetros del tiempo de rompimiento y saturación tienen un comportamiento igual que en los ciclos de adsorción de H₂S anteriores. Sin embargo, si se comparan los tiempos de rompimiento y saturación de esta muestra con los obtenidos para MNa25, son ligeramente mayores, por lo que desde este punto es posible ver que se llega a la concentración de rompimiento y saturación en mayor tiempo, por ende, la capacidad de adsorción debería ser ligeramente mayor.

Después de realizar los cálculos descritos en el anexo 3, la capacidad de adsorción de MNa50 se encuentra en un intervalo de 13 a 15.2 mmol/gmuestra, en promedio de 14.18

mmol/gmuestra, siendo mayor que el intervalo encontrado en MNa25, por lo que se puede concluir que la presencia de los cationes Na⁺ en la MOF MIL53(Al) aumenta 0.57 veces la capacidad de adsorción, mejorando la interacción del adsorbente con el adsorbato.

Tabla 11. Capacidad de adsorción de CO₂ de MNa50

Concentración CO ₂ [%v/v CO ₂ /N ₂]	Tiempo de rompimiento T _B [min]	Tiempo de saturación T _S [min]	q _{CO2} [mmol/gmuestra]
30	3.75	5.60	15.19
50	3.40	5.50	13.17

Es importante tomar en cuenta que MNa25 y MNa50 son el mismo material que se usó para los ciclos de adsorción de H₂S por lo que se esperaría que si éste fuera utilizado por primera vez en los ciclos de adsorción de CO₂ su capacidad sería mayor.

Para cada muestra fueron realizados dos ciclos de adsorción-desorción, calculando su capacidad de adsorción de CO₂ promedio. La desorción fue realizada a las mismas condiciones, con un flujo de N₂ igual al que fue utilizado para los ciclos de adsorción.

En la figura 26 se muestran los resultados de la capacidad de adsorción de CO₂ de la MOF MIL53(Al), es decir sin cationes de sodio impregnados (Valenzuela, 2020) comparadas con los resultados obtenidos para MNa25 y MNa50 a las mismas condiciones experimentales, ambos resultados se presentan en unidades de mmol/m² x10².

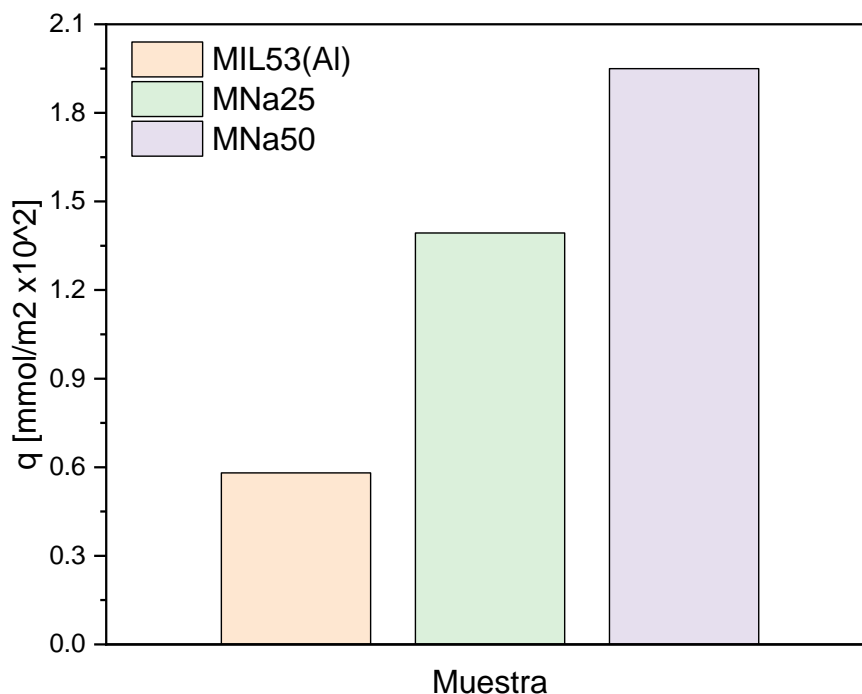


Figura 26. Comparación de la capacidad de adsorción de CO₂ (mmol de CO₂/m² de MOF).

Como se observa, la presencia de cationes sodio en la MOF aumenta 1.40 y 2.36 veces la capacidad de adsorción de MNa25 y MNa50 respectivamente, este resultado se asocia a que el CO₂ es una molécula no polar y la presencia del catión Na⁺, podría estar generando un dipolo inducido, permitiendo una mejor adsorción en la superficie de la MOF.

Por otra parte, es importante tomar en cuenta que para un proceso de purificación de biogás se debe conocer la capacidad de adsorción también de CH₄ ya que es el gas que se encuentra presente en mayor concentración y que se busca no se adsorba en la MOF. Para el caso de la adsorción de CH₄, se reporta que la estructura de la MIL53(Al) no presenta ningún sitio de adsorción selectivo a esta molécula por lo que la adsorción que llega a existir es debido a una débil interacción con la estructura, pero al ser débil no presenta cambio alguno (Bae et al., 2011). Sin embargo, para corroborar esto será necesario llevar a cabo en el futuro el mismo proceso de adsorción-desorción y encontrar una selectividad del material.

CONCLUSIONES

Conclusiones.

La MOF MIL53 (Al) comercial impregnada con cationes Na^+ es un buen material para la adsorción de H_2S y CO_2 .

La mejor sal precursora es NaNO_3 , ya que, haciendo uso de NaCl , el ion Cl^- queda adsorbido en la estructura, compitiendo por sitios de adsorción con las moléculas de interés (H_2S y CO_2), mientras que el ion NO_3^- se logra eliminar al elevar la temperatura durante la activación de la muestra.

La adición de 0.81% en peso de cationes Na^+ no modifica la estructura cristalina de la MOF, corroborado por la técnica de DRX y FT-IR; la presencia de los cationes disminuye el área superficial BET en un 14.4% en comparación con la MIL53(Al) sin dopar, lo que concluye que no se bloquean de manera significativa los poros del material.

La máxima capacidad de adsorción de H_2S alcanzada en la MIL53(Al) impregnada con cationes Na^+ (MNa50) es de 33.6 mmol/gMOF, comparando con la muestra comercial sin impregnar el valor incrementa 2.5 veces. Este aumento se asocia tanto a la mejora de las interacciones entre el adsorbente y el adsorbato, así como, la formación de nuevos sitios de adsorción, debido a la posible generación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de H_2S .

La mejora en la capacidad de adsorción de CO_2 en la MOF es de 2.4 veces. La máxima capacidad encontrada es de 14.2 mmol/gMOF. Dicha mejora es asociada a que la presencia del catión Na^+ mejora la interacción entre la superficie de la MOF y la molécula de CO_2 .

La estructura cristalina, el área específica alta y la capacidad de adsorción de la MOF se conservan hasta después de 6 ciclos de adsorción-desorción de H_2S y 2 ciclos más de CO_2 a temperatura y presión ambiente, dicha característica posiciona a la MIL53(Al) como un material adsorbente atractivo para su uso en purificación de biogás.

Trabajo futuro.

Se requiere de un análisis de selectividad realizando la adsorción con mezclas de los gases presentes en el biogás; así como comprobar la estabilidad estructural de la MOF en presencia de agua.

REFERENCIAS

Referencias

- Bäckstrand, K., Meadowcroft, J., & Oppenheimer, M. (2011). The politics and policy of carbon capture and storage. *Framing an emergent technology.*, 275-281.
- Bae, Y.-S., Hauser, B. G., Farha, O. K., Hupp, J. T., & Snurr, R. Q. (2011). Enhancement of CO₂/CH₄ selectivity in metal-organic frameworks containing lithium cations. *Microporous Mesoporous Mater.*, 231-235.
- Bourrelly, S., Llewellyn, P. L., Serre, C., Millange, F., Loiseau, T., & Férey, G. (2005). Different adsorption behaviors of methane and carbon dioxide in the isotopic nanoporous metal terephthalates MIL-53 and MIL-47. *Journal of the American Society*, 13519-13521.
- Boutin, A. C.-H. (2010). The behavior of flexible MIL-53 (Al) upon CH₄ and CO₂ adsorption. *The Journal of Physical Chemistry*, 22237-22244.
- Boutin, A., Coudert, F. X., Springuel-Huet, M. A., Neimark, A. V., & Férey, G. &. (2010). The behavior of flexible MIL-53 (Al) upon CH₄ and CO₂ adsorption. *The Journal of Physical Chemistry*, 22237-22244.
- Brandani, F., & Ruthven, D. M. (2004). The effect of water on the adsorption of CO₂ and C₃H₈ on type X zeolites. *Industrial and Engineering Chemistry Research.*, 8339-8344.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 309-319.
- Deng, Y., Xu, J., Liu, Y., & Mancl, K. (2014). Biogas as a sustainable energy source in China: Regional development strategy application and decision making. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.*, 294-303.
- EEA. (2009). Annual European Community greenhouse gas inventory 1990-2007 and inventory report 2009.
- Fairulnizal, M. M., Vimala, B., Rathi, D. N., & Naeem, M. M. (2019). Atomic absorption spectroscopy for food quality evaluation. *Woodhead Publishing.*, 145-173.
- Figueroa, J. D., Fout, T., Plasynski, S., Mcllvried, H., & Srivastava, R. D. (2008). Advances in CO₂ capture technology - the US Department of Energy's Carbon Sequestration Program. *International journal of greenhouse gas control.*, 2, 9-20.
- Fogler, H. S. (2001). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. (Tercera Edición ed.). México: Prentice Hall.
- Foo, K., & Harneed, B. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal.*, 156, 2-10.
- Gugele, B., Huttunen, K., Ritter, M., Gager, M., Herold, A., Roubanis, N., & Barkman, A. (2004). *Annual European Community Greenhouse Gas Inventory 1990-2002 and inventory Report 2004*. Belgium.: European Environment Agency.

- Harmon, L. (2009). Comparative study of hydrogen sulfide adsorption in the MIL-53 (Al, Cr, Fe), MIL-47 (V), MIL-100 (Cr) and MIL-101 (Cr) metal-organic frameworks at room temperature. *Journal American Chemistry Society.* , 8775-8777.
- Isaeva, V. I., Eliseev, O. L., Kazantsev, R. V., Chemyshev, V. V., & Tarasov, A. L. (2019). Effect of the support morphology on the performance of Co nanoparticles deposited on metal-organic framework MIL-53 (Al) in Fischer-Tropsch synthesis. *Polyhedron.*, 389-395.
- Khalifaoui, M., Knanu, S., A, H. M., & Lamine, A. B. (2003). New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms by BET based on statistical physics treatment. *Journal of colloid and interface science.*, 350-356.
- Khatua, L., & Das, S. K. (2020). Energy dispersive X-ray spectroscopy study of compound semiconductor zinc orthotitanate prepared by solid state reaction method. *Materials Today: Proceedings.*
- Kubo, M., Shimojima, A., & Okubo, T. (2012). Effect of lithium doping into MIL-53 (Al) through thermal decomposition of anion species on hydrogen adsorption. *The Journal of Physical Chemistry C.*, 10260-10265.
- Larkin, P. L. (2011). *IR and Raman Spectroscopy. Principles and Spectral Interpretation.* (Vol. 9). Elsevier.
- Li, J., Sculley, J., & Zhou, H. (2012). Metal-organic frameworks for separations. *Chemical reviews.*, 869-932.
- Li, X., Zhang, J., Shen, W., & Xu, S. (2019). Rapid synthesis of metal-organic frameworks MIL-53 (Cr). *Materials Letters*, 255-270.
- Meadowcroft, J., & Langhelle, O. (2009). Caching the carbon. En J. L. Meadowcroft, *The politics and policy of carbon capture and storage.* Massachusetts, USA.: Edward Elgar Publishing.
- Mulfort, K. L., Wilson, T. M., & Wasielewski, M. R. (2009). Framework reduction and alkali-metal doping of a triply catenating metal-organic framework enhances and then diminishes H₂ uptake. *Langmuir*, 503-508.
- Nikalje, G., Kumar, J., Nikam, T., & Suprasanna, P. (2019). FT-IR profiling reveals differential response of roots and leaves to salt stress in a halophyte *Sesuvium portulacastrum*. *Biotechnology Reports.*, 352-360.
- Rios, V., & Ortega, C. (2013). Prediction of breakthrough curves for the removal of lead (II) in aqueous solution onto activated carbon in a packed column. *Facultad de Ingenieria Universidad de Antioquia*, 141-158.
- Shah, M., Tsapatsis, M., & Siepmann, J. (2017). Hydrogen sulfide capture: From absorption in polar liquids to oxide, zeolite, and metal-organic framework adsorbents and membranes. *Chemical reviews*, 9755-9803.
- Sumida, K., Rogow, D., Manson, J., McDonald, T., Bloch, E., Herm, Z., & Long, J. (2012). Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks. *Chemical reviews*, 724-781.

- Tan, K., Nijem, N., Gao, Y., Zuluaga, S., Li, J., Thonhauser, T., & Chabal, Y. J. (2015). Water interactions in metal organic frameworks. *Royal Society of Chemistry*, 247-260.
- Tippayawong, N., & Thanompongchart, P. (2010). Biogas quality upgrade by simultaneous removal of CO₂ and H₂S in a packed column reactor. *Energy.*, 4531-4535.
- Valenzuela, J. R. (2020). *Tesis para obtener el grado de maestro en ingeniería: Propiedades de adsorción-desorción de CO₂, CH₄ y H₂S utilizando estructuras MOF MIL-53 (Al) para el mejoramiento del biogás.* . México: Universidad Nacional Autónoma de México. .
- Welz, B., & Sperling, M. (2005). Atomic absorption spectrometry. *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*.
- Zabed, H. M., Akter, S., Yun, J., Zhang, G., Zhang, Y., & Qi, X. (2020). Biogas from microalgae: Technologies, challenges and opportunities. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.*, 109-503.
- Zárate, J. A., Sánchez-González, E., Jurado-Vázquez, T., Gutiérrez-Alejandro, A., González-Zamora, E., Castillo, I., & Ibarra, I. A. (2019). Outstanding reversible H₂S capture by an Al (ii)-based MOF. *Chemical Communications*, 3049-3052.
- Zhou, K., Chaemchuen, S., & Verpoort, F. (2017). Alternative materials in technologies for Biogas upgrading via CO₂ capture. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.*, 1414-1441.
- Zou, D., Lui, 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.*, 209-220.

ANEXOS

Anexos

Anexo 1. Cálculo para la preparación de las soluciones utilizadas.

En esta sección se describe detalladamente el cálculo para la preparación de las soluciones utilizadas para la impregnación de los cationes Na^+ en la MOF MIL53(Al).

A partir de los resultados obtenidos en la referencia número 50 se cuenta con la siguiente relación:

$$40 \text{ mL solución para impregnar } 0.6 \text{ g de MOF MIL53(Al)}$$

Por lo tanto, de acuerdo con la cantidad de MOF que se quisiera impregnar, se obtenía el valor del volumen de solución utilizado. Por ejemplo, al querer impregnar 0.1 g de MOF:

$$0.1 \text{ g MOF} \left(\frac{40 \text{ mL Solución}}{0.6 \text{ g de MOF}} \right) = 6.67 \text{ mL Solución}$$

Teniendo el volumen requerido para la impregnación, se fijó la concentración de cationes sodio requerida, en este caso fue de 0.25 M y 0.5 M, para el cálculo fue requerido conocer la pureza del NaNO_3 , que es de 99% y su peso molecular, que es de 84.99 g/mol. El ejemplo de cálculo se presenta a continuación:

$$6.67 \text{ mLsol} \left(\frac{0.25 \text{ molNaNO}_3}{1000 \text{ mLsol}} \right) \left(\frac{84.99 \text{ gNaNO}_3}{1 \text{ molNaNO}_3} \right) \left(\frac{100 \text{ gNaNO}_3}{99 \text{ gNaNO}_3} \right) = 0.1432 \text{ gNaNO}_3$$

Para la solución de 0.5 M el ejemplo de cálculo realizado es el siguiente:

$$6.67 \text{ mLsol} \left(\frac{0.5 \text{ molNaNO}_3}{1000 \text{ mLsol}} \right) \left(\frac{84.99 \text{ gNaNO}_3}{1 \text{ molNaNO}_3} \right) \left(\frac{100 \text{ gNaNO}_3}{99 \text{ gNaNO}_3} \right) = 0.2863 \text{ gNaNO}_3$$

Con los resultados obtenidos de la cantidad de sal a utilizar se realizaron las soluciones para impregnar los cationes Na^+ en la MOF MIL53(Al).

Anexo 2. Cálculo de la cantidad de Na^+ presente en las muestras impregnadas.

La cantidad de Na^+ presente en los materiales modificados se obtuvo de los resultados de las pruebas de microscopia de barrido con dispersión de energía de rayos X, en la Tabla 12 se muestran los resultados proporcionados por la USAII-FQ-UNAM.

Tabla 12. Resultados de la prueba de EDS proporcionados por la USAII en porciento masa.

Muestra/Componente	Na ⁺	Al	O
MIL53(Al)	▪	20.57	79.43
MNa25	0.35	15.24	84.41
MNa50	0.81	13.93	85.26

Los resultados proporcionados por la USAII se encuentran en porcentaje masa, por lo que es necesario llevar a cabo algunos cálculos matemáticos para conocer la concentración de cationes sodio en mol/gmuestra de muestra que se encuentran impregnados. A continuación, se muestra un ejemplo de este cálculo:

Primero, para conocer el %masa en %mol es necesario conocer el peso molecular de cada molécula, en el caso del sodio es de 22.9898 g/mol, por lo que en la muestra MNa25:

$$0.35 \%g \left(\frac{1 \text{ mol Na}^+}{22.9898 \text{ g Na}^+} \right) = 0.0152 \% \text{ mol}$$

Al ser un porcentaje, para conocer la cantidad de moles presentes de Na⁺ en un gramo de muestra se requiere el siguiente cálculo:

$$\frac{0.0152 \text{ mol Na}^+}{100 \text{ g muestra}} = 1.52 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{g}}$$

De esta manera se obtuvieron los resultados presentados en la Tabla 2.

Anexo 3. Cálculo de los parámetros obtenidos a partir de las curvas de rompimiento (tiempo de rompimiento, tiempo de saturación y capacidad de adsorción.

A partir de los gráficos obtenidos y con ayuda del complemento de Excel, Solver, se obtienen los valores para tiempo de rompimiento, donde tiempo es la incógnita por obtener y la concentración debe ser igual a 0.1 ($t = \zeta$, $C/Co = 0.1$); así como los valores del tiempo de saturación, donde el tiempo continúa siendo la incógnita, pero ahora la concentración es igual a 0.999 1 ($t = \zeta$, $C/Co = 0.999$). Este procedimiento fue realizado para cada muestra.

Por otra parte, para el cálculo de la capacidad de adsorción fue llevado a cabo el siguiente procedimiento matemático (Zárate et al., 2019).

1. A partir de los datos obtenidos del cromatógrafo a la salida del sistema de adsorción se obtienen las curvas de rompimiento de la muestra y el blanco, estos valores se integran para obtener el área bajo la curva de cada uno. Este procedimiento fue realizado por el método de integración del trapecio.

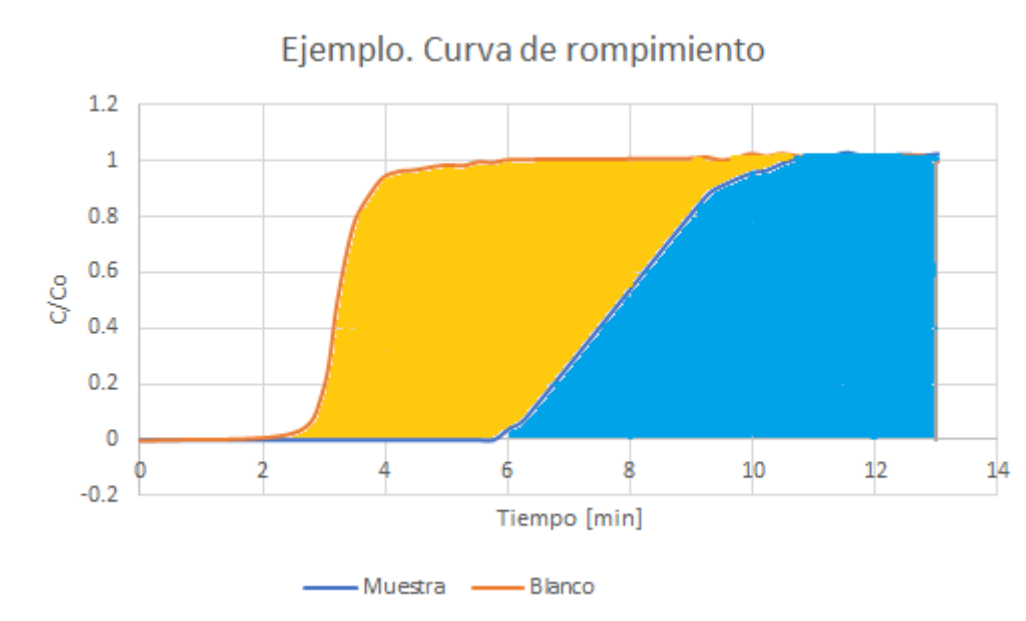


Figura 27. Ejemplo de curva de rompimiento para cálculo de capacidad de adsorción.

En el ejemplo de la curva de rompimiento de la figura 27, el área amarilla es el área de adsorción, que se obtuvo restando el área bajo la curva del blanco menos el área bajo la curva de la muestra que se está analizando.

2. Con los valores del área bajo la curva se aplica la ecuación para obtener la capacidad volumétrica de adsorción.

$$V_{H_2S} = \frac{F}{C_f * m} \int_0^t (C_f - C_i) dt$$

Donde:

V_{H_2S} Capacidad volumétrica [cm^3/g]

m Masa del adsorbente [g]

F Flujo [cm^3/min]

C_f, C_i Concentración [%]

t Tiempo [min]

3. Y finalmente, se obtiene la capacidad de adsorción de la muestra.

$$q_{H_2S} = \frac{V_{H_2S} * P}{R * T}$$

Donde:

q_{H_2S} Capacidad de adsorción [mmol/gmuestra]

P Presión [atm]

T Temperatura del sistema [K]

R Constante de los gases [atmL/molK]

Anexo 4. Curvas de rompimiento obtenidas para cada MOF impregnada.

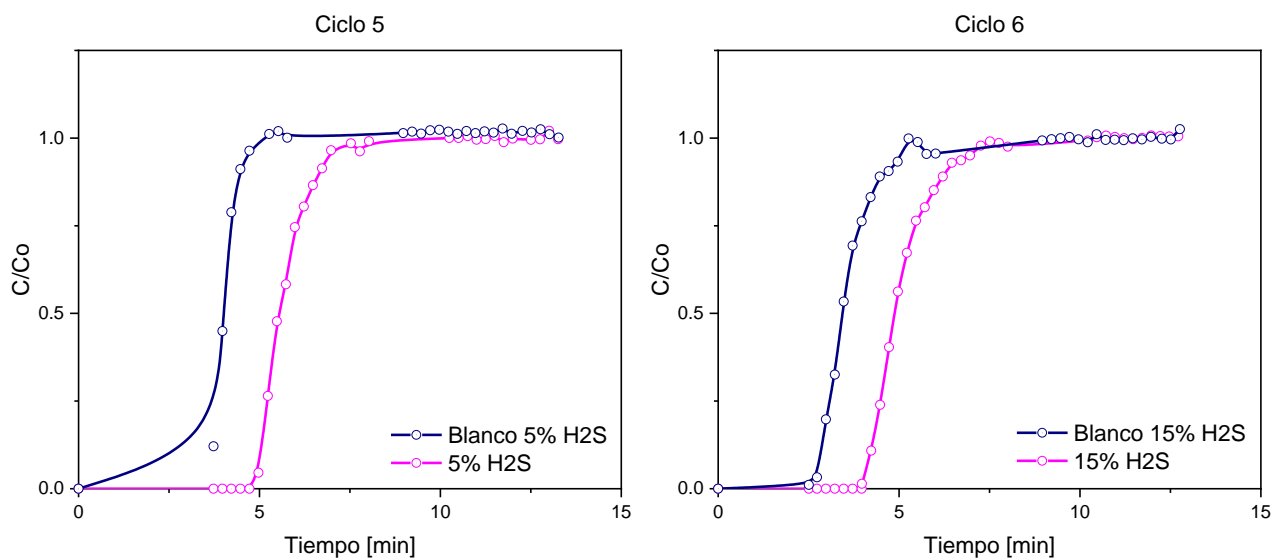


Figura 28. Ciclos 5 y 6 de adsorción de H_2S para MNa25.

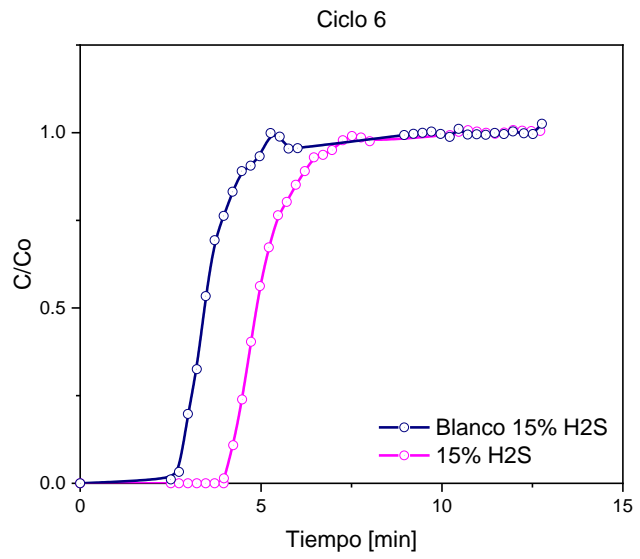
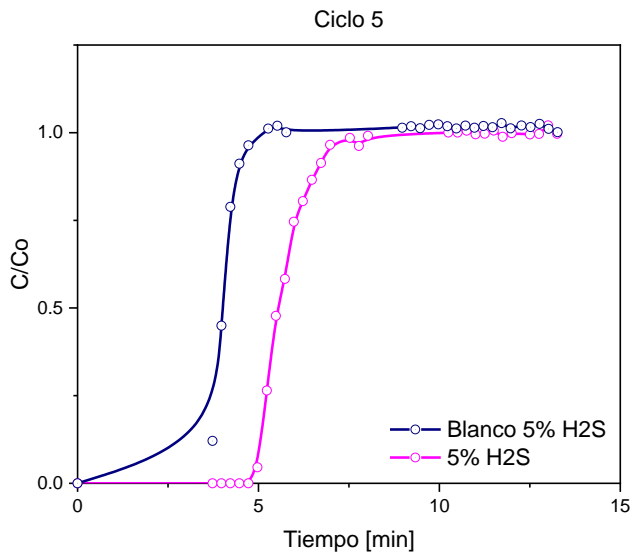


Figura 29. Ciclos 5 y 6 de adsorción de H₂S para MNa50.

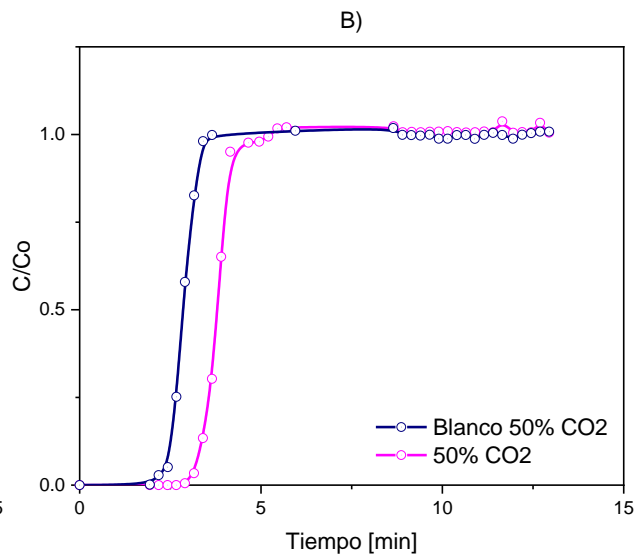
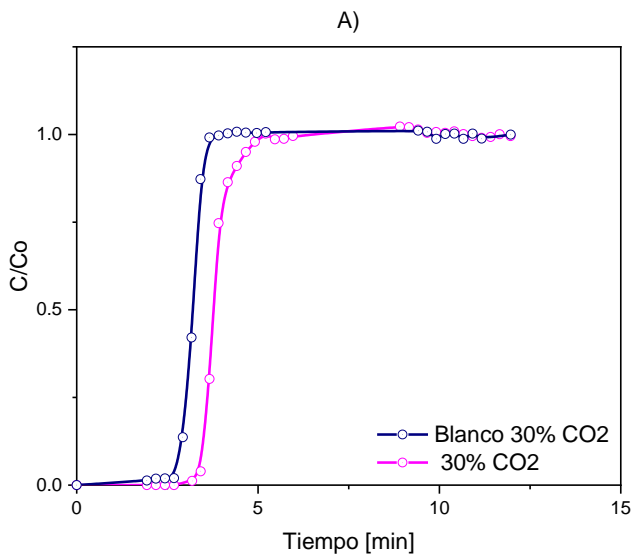


Figura 30. Ciclos de adsorción de CO₂ para MNa25.

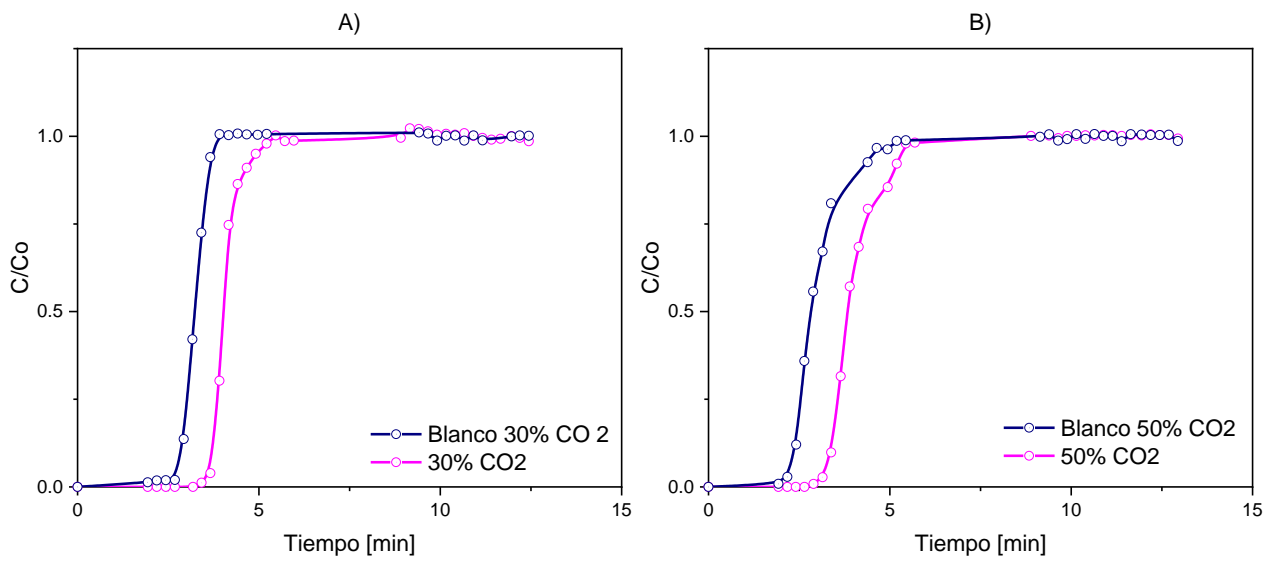


Figura 31. Ciclos de adsorción de CO₂ para MNa50.