

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS

**PURIFICACIÓN DE BUTANOL MEDIANTE UN PROCESO DE ADSORCIÓN EN
ARMAZONES ORGANOMETÁLICOS HIDROFÓBICOS**

Por

M.Q.O. NORMA TIEMPOS FLORES

**Como requisito para la obtención del grado de
DOCTORADO EN CIENCIAS con Orientación en Procesos Sustentables**

Febrero, 2024

TESIS DE INVESTIGACIÓN

PURIFICACIÓN DE BUTANOL MEDIANTE UN PROCESO DE ADSORCIÓN EN
ARMAZONES ORGANOMETÁLICOS HIDROFÓBICOS

Presentado por

M.Q.O. Norma Tiempos Flores

**Como requisito para la obtención del grado de
DOCTORADO en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables**

Director de Tesis

Dra. Nancy Elizabeth Dávila Guzmán (FCQ-UANL)

Co-Director de Tesis

Dr. David J. Michaelis (BYU)

Lugar de Realización

Laboratorio de Tratamiento de Aguas I (FCQ-UANL)

Febrero, 2024

**“PURIFICACIÓN DE BUTANOL MEDIANTE UN PROCESO DE ADSORCIÓN EN
ARMAZONES ORGANOMETÁLICOS HIDROFÓBICOS”**

Aprobación de la Tesis:

DRA. NANCY ELIZABETH DÁVILA GUZMÁN
Presidente

DR. JACOB JOSAFAT SALAZAR RÁBAGO
Secretario

DRA. MARGARITA LOREDO CANSINO
Vocal

DR. MARCO ANTONIO GARZA NAVARRO
Vocal

DRA. NANCY VERONICA PÉREZ AGUILAR
Vocal

DRA. MARÍA ELENA CANTÚ CÁRDENAS
Sub-directora de Estudios de Posgrado

**“PURIFICACIÓN DE BUTANOL MEDIANTE UN PROCESO DE ADSORCIÓN EN
ARMAZONES ORGANOMETÁLICOS HIDROFÓBICOS”**

Revisión de la tesis:

DR. DAVID J. MICHAELIS

Co-Director de Tesis

DRA. MARGARITA LOREDO CANSINO

Comité Tutorial

DR. JACOB JOSAFAT SALAZAR RÁBAGO

Comité Tutorial

DR. MARCO ANTONIO GARZA NAVARRO

Comité Tutorial

Dra. María Elena Cantú Cárdenas
Subdirectora de Estudios de Posgrado

Resumen

PURIFICACIÓN DE BUTANOL MEDIANTE UN PROCESO DE ADSORCIÓN EN ARMAZONES ORGANOMETÁLICOS HIDROFÓBICOS

Por M.Q.O. Norma Tiempos Flores

Norma Tiempos Flores

Fecha de graduación: 2 de Febrero 2024

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: Purificación de butanol mediante un proceso de adsorción en armazones organometálicos hidrofóbicos

Número de páginas: 94

Candidata para el grado de
Doctorado en Ciencias con
orientación en Procesos
Sustentables

Las estructuras zeolíticas de imidazol, mejor conocidas como ZIF (por sus siglas en inglés), un subgrupo de los armazones organometálicos (MOF), están formadas por iones metálicos enlazados a átomos de nitrógeno derivados de la molécula de imidazol. La incorporación de grupos halogenados al anillo de imidazol incrementa su carácter hidrofóbico, característica deseable para aplicaciones de purificación de biocombustibles. En este trabajo se llevó a cabo la sustitución del átomo de Cl por él de Br en el enlazador orgánico imidazol, para producir un ZIF-71 más hidrofóbico denominado ZIF-71(ClBr) y ZIF-71(ClBr)-SE para el material obtenido a través de un procedimiento de intercambio de disolvente adicional. La caracterización fisicoquímica reveló que ZIF-71(ClBr) y ZIF-71(ClBr)-SE son isoestructurales a ZIF-71; tienen un área superficial de 769 y 969 m²/g respectivamente; y son hidrofóbicos (ángulo de contacto de 126 y 130°). Además, los experimentos de adsorción permitieron evaluar su desempeño en la purificación del butanol en una mezcla sintética acetona, butanol y etanol (ABE).

Dirigida por:

Dra. Nancy E. Dávila Guzmán

Agradecimientos

Obtener el título de Doctor en Ciencias ha sido una de las metas profesionales que definitivamente no habría logrado sin la ayuda y el apoyo de muchos de mis profesores, colegas y amigos. Gracias por todo:

Dra. Nancy Dávila Guzmán	Dr. David Michaelis
Dra. Margarita Loreda Cansino	Dr. Jacob Josafat Salazar Rábago
Dr. J. Raziel Álvarez	Dr. Marco A. Garza Navarro
Dr. Eugenio Hernández	Dra. Yolanda Peña
Dr. Oscar Arillo	Dra. Anabel Álvarez Méndez
Dra. Abril Fonseca	Dr. Joelis Rodríguez Hernández
Dra. Sandra Pioquinto	QFB. Jacinto Hernández
Dra. Isabel Saénz	Dr. Isaías Juárez
Dra. Mónica Alcalá	Dr. Alan Rico

Agradezco a la Dra. Nancy Dávila por haber confiado en mi para desarrollar este proyecto, por sus enseñanzas, por su tiempo, pero en especial por su paciencia. Gracias Nancy por todo. Al Dr. David Michaelis por darme la oportunidad de trabajar en su laboratorio y ser parte de este proyecto de Tesis. Gracias a mi comité: Dra. Margarita, Dr. Marco y Dr. Jacob. Agradezco todos sus comentarios sobre mi trabajo. Colegas y amigos, gracias por su apoyo para continuar el proyecto y por su ayuda en el laboratorio. Agradezco al personal de la Facultad y del Posgrado de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, del CONACYT y de la Universidad de Brigham Young por la apertura para obtener permisos, espacios y recursos que necesitaba para culminar mi proyecto doctoral.

Los autores agradecen al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México perteneciente a la red de laboratorios nacionales CONACYT, por los recursos computacionales, el apoyo y la asistencia técnica otorgados en el Proyecto 202003049N y 202303060n.

Finalmente, agradezco a mi familia Tiempos Flores por su apoyo mientras realizaba mi doctorado, papá, mamá, Nelly y Janet gracias. A mis amados sobrinos y cuñados. Y muy en especial, gracias Eugenio, mi querido esposo, por tu paciencia, tu cariño, por tus conocimientos, hemos aprendido mucho juntos, por animarme cuando más lo necesitaba y estar para mí siempre. Y donde quiera que estes... Elias te quiero manito.

TABLA DE CONTENIDO

Resumen	5
Agradecimientos.....	6
Lista de Figuras.....	10
Lista de Tablas	13
1. INTRODUCCIÓN	14
1.1. Biocombustibles	15
1.2. Bioetanol	17
1.3. Biobutanol	18
1.4. Producción de biobutanol.....	19
1.5. Tecnologías de purificación de biobutanol	21
1.5.1. Extracción de gases	22
1.5.2. Extracción líquido-líquido.....	22
1.5.3. Pervaporación.....	23
1.5.4. Adsorción	23
1.6. Armazones organometálicos.....	24
1.7. Estructuras zeolíticas de imidazol	26
1.7.1. Síntesis de las ZIF	27
1.8. Simulación molecular	28
1.9. Teoría del funcional de la densidad.....	30
1.9.1. Funcionales	31
1.9.2. Conjunto base.....	32
1.9.3. Pseudopotenciales	32
2. ANTECEDENTES.....	34
2.1. Carbón activado	34
2.2. Zeolitas	36
2.3. Resinas poliméricas.....	36
2.4. Estructuras zeolíticas de imidazol.....	37
2.5 Simulación Molecular	40

3. Aportación científica	41
4. Hipótesis	41
5. Objetivo General.....	41
5.1 Objetivos Específicos	41
6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	42
6.1. Material, equipo y reactivos	42
6.2. Síntesis de los ligantes imidazol	43
6.3. Síntesis de las estructuras zeolíticas de imidazol	45
6.4. Caracterización de los ligantes y adsorbentes	47
6.5. Experimentos de adsorción.....	48
6.6. Simulación Molecular	50
6.7. Disposición de los residuos generados	52
7. RESULTADOS Y DISCUSIONES	53
7.1 Síntesis y caracterización de ligantes imidazol	53
7.2 Síntesis y caracterización de las ZIF.....	54
7.2.1 Condiciones de síntesis de las estructuras zeolíticas de imidazol	54
7.2.2 Difracción de rayos X de la ZIF-71(CIBr)-SE	59
7.2.3 Espectrofotometría en el infrarrojo	61
7.2.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	61
7.2.5 Análisis por microscopía electrónica de transmisión.....	64
7.2.6 Propiedades texturales	64
7.2.7 Hidrofobicidad	66
7.3 Adsorción de butanol en la ZIF-71(CIBr)-SE	66
7.3.1 Soluciones individuales.....	66
7.3.2 Mezcla Ternaria ABE	69
7.4 Simulación Molecular	73
8. CONCLUSIONES.....	79
9. REFERENCIAS	81
CONTRIBUCIÓN CIENTIFICA.....	91
RESUMEN BIOGRÁFICO	93

Lista de Figuras

Fig.		Pág.
1	Clasificación de los biocombustibles.	16
2	Procesos de obtención de biobutanol.	20
3	Comparación de los requerimientos energéticos de diferentes técnicas de separación de biobutanol adaptado de [1].	21
4	Representación esquemática de la síntesis de un armazón organometálico.	24
5	Diagrama de flujo de la síntesis de nuevos compuestos MOF.	26
6	Estructura básica zeolítica de imidazol.	27
7	Ligantes imidazol para la síntesis de los MOF hidrofóbicos.	43
8	Esquema de reacción de la síntesis de los ligantes HBr ₃ Im, HBrIm, HCl ₂ melm y HBrClIm.	45
9	Ruta de síntesis de ZIF a temperatura ambiente.	46
10	Metodología de optimización de las geometrías moleculares en SIESTA.	51
11	Metodología de cálculo de la energía de interacción en SIESTA.	51
12	Descomposición de los compuestos sintetizados con HBrIm.	55
13	Efecto de intercambio del solvente y del tiempo de exposición en el área superficial específica de la ZIF-71(CIBr)-SE.	57
14	Efecto de intercambio del solvente y del tiempo de exposición en el volumen total de poro de la ZIF-71(CIBr)-SE.	58

15	Difractograma de rayos X del ZIF-71(ClBr) y ZIF-71(ClBr)-SE activada por intercambio con diclorometano. El patrón de Rayos X teórico de la ZIF-71 se muestra con fines comparativos.	60
16	Estructura cristalina de la ZIF-71. (A) la unidad básica en el que dos unidades tetraédricas de ZnN_4 están conectadas al ligante puente dclm, (B) representación estructural de la ZIF-71 a lo largo de la dirección [86]. Todos los átomos de H en (B) se han omitido para mayor claridad (los colores de los átomos: H, blanco; C, negro; N, azul; Cl, verde; Zn, cian; la esfera amarilla indica el espacio libre en la ZIF). Elaboración propia.	60
17	Espectros FT-IR del ligante sintetizado HBrClIm, ZIF-71(ClBr) y ZIF-71(ClBr)-SE activado.	61
18	Espectros XPS registrados para la ZIF-71(ClBr) (arriba) y ZIF-71(ClBr)-SI (abajo), que incluyen las siguientes medidas: (a) espectro de baja resolución; (b) C1 de alta resolución; (c) N1 de alta resolución; (d) Cl2p de alta resolución; (e) Br3d de alta resolución; y (f) Zn2p de alta resolución.	63
19	Difractograma de rayos X de la ZIF-71(ClBr) y ZIF-71(ClBr)-SE activada por intercambio de diclorometano. El patrón DRX teórico de la ZIF-71 se muestra con fines comparativos.	64
20	Isotermas de adsorción de nitrógeno para la ZIF-71(ClBr) y ZIF-71(ClBr)-SE.	65
21	Distribución de tamaño de poro usando método no lineal-DFT para ZIF-71(ClBr)-SE.	65
22	Análisis estático del ángulo de contacto con agua de la ZIF-71(ClBr) y ZIF-71(ClBr)-SE.	66
23	Capacidades de adsorción de muestras individuales de acetona, butanol y etanol en ZIF-8, ZIF-71 y ZIF-71(ClBr)-SE, condiciones: dosis de adsorbente 20 g/L, $C_0 = 4.0$ g/g, $T = 25$ °C.	68
24	Capacidades de adsorción de mezcla ternaria de acetona, butanol y etanol en ZIF-8, ZIF-71 y ZIF-71(ClBr)-SE, condiciones: dosis de adsorbente 20 g/L, $C_0 = 4.0$ g/g $T = 25$ °C.	70

25	Selectividad de butanol/acetona-etanol en función de la capacidad de adsorción de la ZIF-71(ClBr)-SE, ZIF-71 y ZIF-8. (Adsorción de la mezcla ternaria ABE en solución acuosa diluida a 25 °C).	71
26	Representación de la (A) estructura cristalina de ZIF-71, a lo largo de la dirección. (B) Representación esquemática de la estructura cristalina de ZIF-71(ClBr) basada en la ZIF-71. Todos los átomos de H se han omitido para mayor claridad (colores de los átomos: C, negro; N, azul; Cl, verde; Br, rojo; Zn poliédro, cian; la esfera amarilla indica el espacio libre en la ZIF).	72
27	Optimización de la geometría de la ZIF-71.	73
28	Geometría optimizada del fragmento $Zn(BrClIm)_4$ de la ZIF-71(ClBr).	75
29	Sistema ZIF-71(ClBr) con butanol a) interacción del grupo alquilo hacia anillo de imidazol, b) interacción del grupo hidroxilo hacia anillo de imidazol.	76
30	Sistema ZIF-71(ClBr) con butanol, distancias y cargas parciales de los átomos con enlaces puente de hidrógeno.	77
31	Sistema ZIF-71(ClBr) con butanol, distancias y cargas parciales de los átomos con enlaces puente de hidrógeno.	78

Lista de Tablas

Tabla		Pag
1	Comparación de las propiedades del biobutanol con otros combustibles.	19
2	Adsorbentes reportados en la literatura para la purificación de butanol.	39
3	Material y equipo para la síntesis de los MOF hidrofóbicos.	42
4	Condiciones de reacción para las síntesis de laz ZIF con los ligantes HBr ₃ Im, HBrIm, HCl ₂ meIm y HBrClIm.	46
5	Caracterización de los ligantes orgánicos.	53
6	Resultados de síntesis de reacción para la formación de una ZIF con el ligante HBrClIm.	56
7	Datos de fisisorción de nitrógeno de adsorbentes evaluados en la purificación de biobutanol.	67
8	Condiciones de cálculo de la optimización de la ZIF-71 y longitudes de enlaces y ángulos de las geometrías optimizadas.	74
9	Resultado de longitudes de enlace y ángulos de de la optimización de ZIF-71(ClBr).	74
10	Resultados de los cálculos de las energías de interacción de la ZIF-71(ClBr) con butanol.	76

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad los combustibles fósiles son la principal fuente de energía en el mundo. Tan solo en 2018, representaron el 93% de la energía primaria (petróleo, gas y carbón) total consumida en México. Sin embargo, a pesar de ser un recurso valioso, los combustibles fósiles tienen efectos negativos sobre el ambiente. Al consumir combustibles fósiles para transformarlos en energía, se liberan emisiones hacia la atmosfera, tales como dióxido de carbono (CO_2), óxido de nitrógeno (NO), metano (CH_4), entre otros. Estas emisiones, consideradas gases de efecto invernadero (GEI), se han incrementado considerablemente durante las últimas décadas. Esto ha provocado graves modificaciones climáticas a nivel global [2]. Es por ello que, en 2015, los países miembros de la Organización de las Naciones Unidas (ONU) aprobaron la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible que contiene 17 objetivos. Específicamente, el objetivo 13 establece la meta para el combate al cambio climático y sus repercusiones. Asimismo, durante esta cumbre mundial, los países reconocieron que el cambio climático es un grave problema ambiental que afecta la población mundial y los ecosistemas de la tierra. Debido a que el cambio climático es causado principalmente por las actividades humanas, cada nación acordó limitar las emisiones de GEI con el propósito de que, al final del presente siglo, el incremento de la temperatura del planeta sea menor a dos grados centígrados [3]. Ahora bien, el aumento de la temperatura en el planeta está relacionado principalmente a las emisiones de dióxido de carbono (CO_2). El consumo de combustibles fósiles tiene una contribución directa en las emisiones de CO_2 , y en 2018, aumentaron en un 2.0%, lo que representó el crecimiento más rápido en siete años [4].

Por lo anterior, el desarrollo de sistemas para el aprovechamiento de energías alternativas es imprescindible para combatir el cambio climático y limitar sus efectos. Estas energías provienen de fuentes limpias de larga duración y se

diferencian de los combustibles fósiles en su diversidad y abundancia. Entre estas fuentes se pueden mencionar la eólica, solar, hidroeléctrica, biocombustibles, entre otras [5].

1.1. Biocombustibles

El transporte automotriz es uno de los sectores que depende en gran medida de los combustibles fósiles (en un 96%). En este sentido, es responsable del 15% de las emisiones de GEI del mundo; y del 23% de las emisiones totales del CO₂ relacionadas con la energía. De tal manera que, para reducir la dependencia de los combustibles fósiles (y mitigar el cambio climático), los biocombustibles representan una fuente de energía alternativa idónea para el sector del transporte. Algunos ejemplos de biocombustibles son el biodiesel, bioalcoholes (biometanol, bioetanol, biobutanol), biogás, etcétera [6].

Los biocombustibles se obtienen a través de la fermentación de materia orgánica que contiene azúcares, lípidos y carbohidratos, convirtiendo la biomasa de las materias primas en diferentes formas de energía, tales como calor, electricidad, biogás y biocombustibles líquidos. Existen diferentes tipos de clasificación de los biocombustibles de acuerdo con el insumo o materia prima; la tecnología utilizada para obtenerlos; así como el orden histórico de aparición en el mercado. La clasificación más común se basa en el insumo o materias primas utilizadas, y que se identifica como primera, segunda, tercera y cuarta generación (Figura 1) [7].



Figura 1. Clasificación de los biocombustibles.

En este sentido, los insumos para la producción de biocombustibles de primera generación provienen de cultivos agrícolas tales como trigo, arroz, caña de azúcar, cebada, entre otros. Estos insumos tienen un alto contenido de almidón, azúcares y aceites. De la biomasa se extraen los aceites que se convierten en bioetanol o biodiesel a través de la fermentación y transesterificación. Por ejemplo, los cultivos a base de azúcar como la remolacha azucarera y caña de azúcar contienen una generosa cantidad de sacarosa que puede extraerse y fermentarse en bioetanol; mientras que la soya y el girasol son materia prima efectiva para la producción de biodiesel. Dado que estas materias primas también son una fuente de alimento en la mayoría de los casos, su viabilidad es discutible ya que compiten con los cultivos alimentarios al requerir cierta cantidad de terreno, fertilizantes, suministro de agua, entre otros [8].

Por otro lado, los biocombustibles de segunda generación están hechos de biomasa lignocelulósica, y se producen a partir de cultivos no destinados a la

alimentación; así como de residuos forestales, agrícolas y de la biomasa leñosa considerados como desperdicios. Esto no genera competencia con los cultivos alimenticios, ya que no se requiere alguna calidad de la superficie de tierra, suministro de agua y fertilizantes para el cultivo [9].

Asimismo, para la producción de biocombustibles de tercera generación se aprovechan varios tipos de microorganismos como materia prima, siendo la biomasa de las microalgas el insumo más prometedor para su obtención. Las microalgas tienen una mayor tasa de crecimiento en comparación con otras plantas y se pueden cultivar en sistemas abiertos, como estanques y lagos o en terrenos no destinados para cultivos alimentarios, lo que elimina la preocupación por la competencia con los productores de alimentos [10].

Finalmente, los biocombustibles de cuarta generación utilizan microorganismos modificados genéticamente con el propósito de producir microalgas que pueden capturar grandes cantidades de CO₂ y aumentar la productividad de los biocombustibles. Además, se espera la adaptabilidad de microalgas en aguas residuales utilizando tecnologías avanzadas. Sin embargo, estas tecnologías aún se encuentran en etapas tempranas de desarrollo [11].

1.2. Bioetanol

El biocombustible líquido de mayor producción es el bioetanol (alcohol etílico), que se obtiene mediante la fermentación de almidón o azúcar. Históricamente, el bioetanol ha sido el combustible de transporte más utilizado. De hecho, se puede usar como combustible de vehículos en una mezcla con gasolina al 10% en volumen sin necesidad de hacer ningún tipo de modificación al motor del vehículo; y hasta el 75% en volumen, aunque a partir del 15% es necesario hacer modificaciones importantes al motor. Actualmente existen los denominados automóviles “flexifuel”, los cuales son fabricados y adaptados para utilizar tanto

gasolina como bioetanol. La utilización directa de bioetanol en un automóvil común presenta una serie de problemas, ya que los automóviles están diseñados para gasolina, y al quemarse bioetanol se produce menos energía. Por esta razón, es más común el uso del bioetanol como aditivo para la gasolina en cantidades de hasta 25% en volumen. Además, el bioetanol requiere importantes cuidados en el transporte, manipulación y almacenamiento, lo que hace que sea un combustible de difícil uso de manera directa [12,13].

1.3. Biobutanol

Un biocombustible líquido para transporte que ha generado mucho interés como una potencial alternativa verde a los combustibles derivados del petróleo es el biobutanol. El biobutanol es un alcohol incoloro de cuatro carbonos teniendo el grupo OH en C-1, que se produce por medio de métodos químicos y biológicos. Su principal uso es como combustible en motores de combustión interna y presenta varias ventajas en comparación con el bioetanol [14].

Comparado con el bioetanol, el biobutanol es menos corrosivo y volátil, lo que representa una ventaja importante porque se evapora seis veces menos que el bioetanol y es menos volátil incluso que la gasolina por un factor de 13.5; por lo que puede transportarse con la infraestructura existente (a través de las tuberías de combustible); mientras que el bioetanol necesita un transporte ferroviario.

El biobutanol posee un mayor contenido energético que el bioetanol, ya que el biobutanol tiene un 25% más de energía que el bioetanol, y alcanza el 95% de energía que el mismo volumen de gasolina. Además, puede mezclarse con gasolina en cualquier porcentaje, incluso puede ser usado hasta el 100% en volumen en un motor de combustión interna convencional, sin la necesidad de modificaciones en el motor [14,15] (Tabla 1).

Tabla 1. Comparación de las propiedades del biobutanol con otros combustibles [14,16].

	Gasolina	Bioetanol	Biobutanol
Propiedades	C ₄ -C ₁₂	C ₂ H ₅ OH	C ₄ H ₉ OH
Peso molecular	111.19	46.07	74.11
Número de octano	80-99	85	96
Densidad (g/mL) a 20°C	0.72 - 0.78	0.789	0.808
Punto de inflamabilidad (°C)	-45 a -38	14	35
Punto de ebullición (°C)	25 – 215	78.5	117.7
Flamabilidad (% vol)	0.6 – 8	3.3 - 19	1.4-11.2
Presión de saturación (kPa)*	31.01	0.78522	2.27
Viscosidad (mm ² /s)	0.4 - 0.8	1.2-1.074	2.63
Densidad de energía (MJ/L)	32	25	29.2

* A 38°C

El uso de biobutanol como combustible de vehículos ha sido demostrado en un recorrido de 10,000 millas a través de los Estados Unidos de América, realizado por David E. Ramer, fundador de la compañía butylfuel™ LL [17]. De tal manera que, el biobutanol tiene el potencial de remplazar a la gasolina y disminuir la emisión de óxidos de azufre y nitrógeno en su proceso de combustión [16]. Por lo anterior, se espera que la producción de biobutanol pueda reducir el consumo de combustibles fósiles por parte de la industria automotriz; y también reducir las emisiones de gases nocivos a la atmósfera [14,18].

1.4. Producción de biobutanol

La producción de biobutanol utilizando métodos biológicos se realiza mediante un proceso de fermentación anaeróbica de la biomasa por medio de bacterias del género *Clostridium*, en donde se obtiene un caldo de fermentación que contiene la

mezcla de acetona, biobutanol y bioetanol (ABE) en una relación en peso de 3:6:1, respectivamente; así como azúcares, microorganismos, nutrientes e intermediarios de reacción, tales como ácido acético y ácido butírico, entre otros [19].

Entre las materias primas utilizadas para la producción de biobutanol se encuentran la paja de trigo y cebada, rastrojo de maíz, bagazo de yuca, entre otras (Figura 2). En general, la biomasa se utiliza como sustrato para la digestión anaeróbica, empleando una variedad de bacterias productoras de biobutanol, entre las que se encuentra la *C. acetobutylicum*, *C. beijerinckii*, *C. saccharoacetobutylicum*, *C. aurantibutyricum* y *C. sporogenes*. La bacteria *C. acetobutylicum* es la cepa más utilizada para la producción de biobutanol, que es capaz de producir una alta concentración de biobutanol (hasta 20 g/L) a nivel laboratorio; y de 12 g/L a nivel industrial [20, 21].

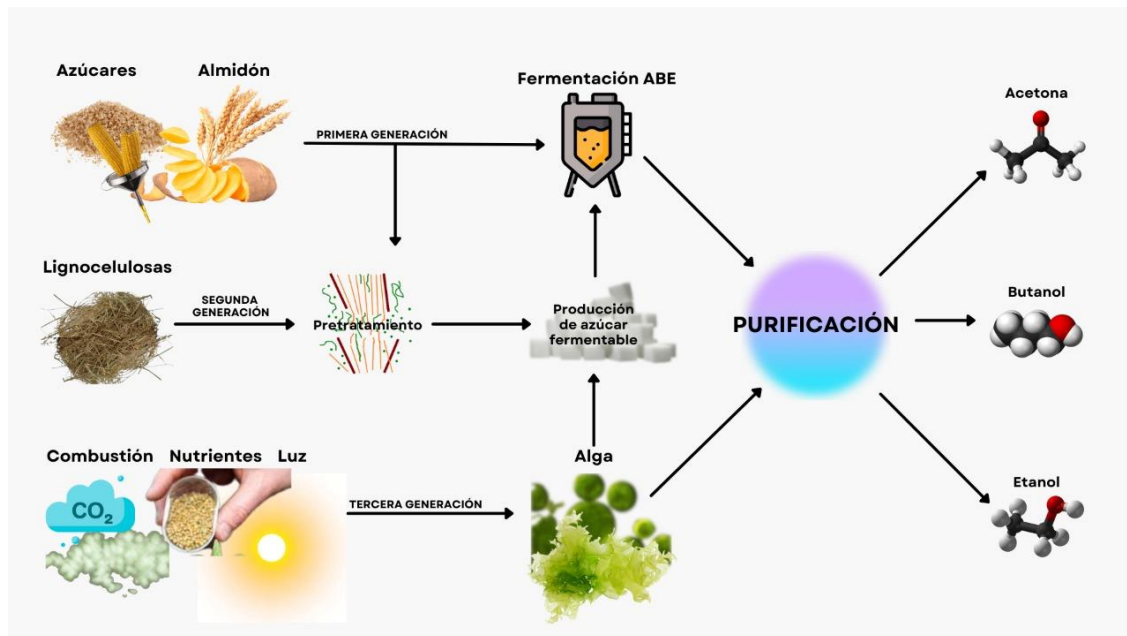


Figura 2. Procesos de obtención de biobutanol.

1.5. Tecnologías de purificación de biobutanol

Dentro de las dificultades que se tienen para la producción de biobutanol a escala industrial, es posible mencionar el proceso de purificación del medio acuoso en el que se produce. El método convencional y ampliamente usado para recuperación del biobutanol es la destilación. Sin embargo, debido a la baja concentración de los alcoholes en la fermentación, el proceso de separación de la fracción de biobutanol (<20 g/L) a través de la destilación genera entre el 60-80% del costo total de la producción [22]. Para ser más económicamente viable, el proceso de producción de biobutanol se requieren implementar técnicas de separación de alcohol-agua con una mayor selectividad hacia el biobutanol. Entre los métodos más reportados para la purificación de biobutanol se encuentran la extracción de gases, extracción líquido-líquido, pervaporación y adsorción. En la Figura 3 se muestra una descripción general del requerimiento energético de las técnicas más eficientes para la purificación de 1 kg de biobutanol [23,24].

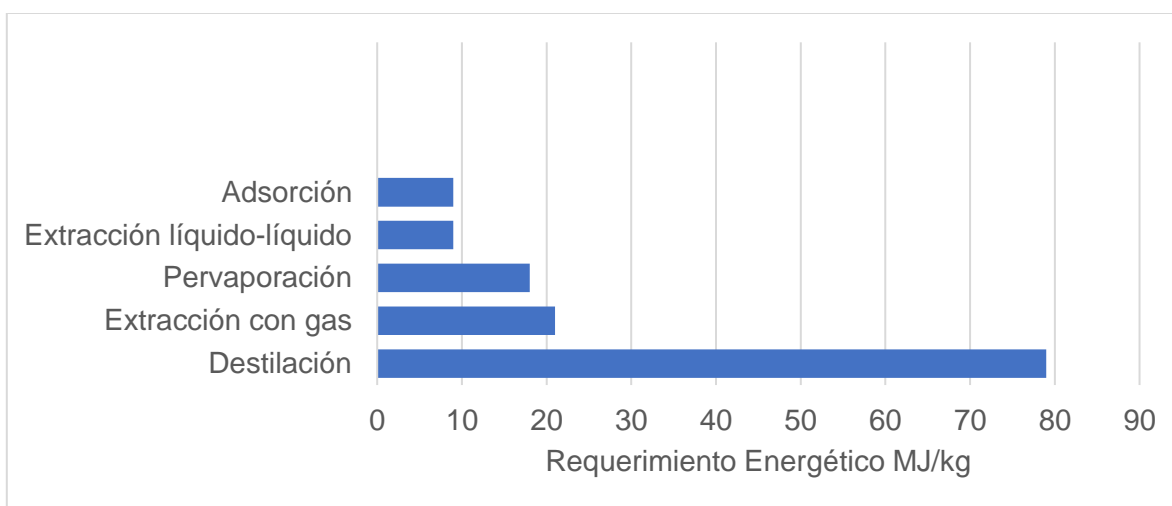


Figura 3. Comparación de los requerimientos energéticos de diferentes técnicas de separación de biobutanol adaptado de [1].

1.5.1. Extracción de gases

La extracción de gases es una técnica simple que permite la eliminación selectiva de los componentes volátiles ABE de los caldos de fermentación, usando los gases que se producen en el mismo proceso (CO_2 y H_2) u otros gases, como el N_2 . La extracción de gas tiene la ventaja de ser una operación simple, no daña al cultivo de fermentación y elimina de forma selectiva los compuestos volátiles sin pérdida de nutrientes. Sin embargo, esta técnica presenta un grave problema, ya que durante el burbujeo se da lugar a la formación de espuma en el caldo de fermentación. Debido a esto, se requiere adicionar agentes anti-espuma, los cuales suelen ser tóxicos para las bacterias de la fermentación, afectando la producción del compuesto de interés [25].

1.5.2. Extracción líquido-líquido

La extracción líquido-líquido (ELL) es un proceso de separación convencional, usado para extraer el soluto deseado de una solución líquida diluida a través de uno o más extractantes mezclados, que son inmiscibles con el disolvente de la solución. La eficiencia del proceso de ELL radica en la naturaleza hidrofóbica del biobutanol lo que lo hace más soluble en la fase orgánica y menos soluble en la fase acuosa. Existen dos modalidades básicas en la separación de biobutanol del caldo de fermentación. Una modalidad es la integración de la extracción con un disolvente en el biorreactor, también llamado fermentación extractiva (FE), donde el biobutanol se puede recuperar *in situ* durante la fermentación. La otra modalidad es la extracción externa (EE) del biobutanol del caldo de fermentación después de la etapa de fermentación. Sin embargo, hasta ahora, una de las mayores desventajas en la FE es el efecto tóxico de los disolventes empleados como extractantes a los microorganismos empleados para la producción del biobutanol. Por otra parte, entre las desventajas de la EE se encuentra la formación de emulsiones y la lenta transferencia de masa hacia la fase orgánica, con lo que ambos procesos se vuelven poco aplicables a gran escala [22].

1.5.3. Pervaporación

La pervaporación (PV) es una técnica que permite la eliminación selectiva del biobutanol del caldo de fermentación usando una membrana. En general, la PV es un proceso de separación donde una mezcla líquida binaria o multicomponente se separa por medio de la vaporización parcial, a través de una membrana densa no porosa. En este caso, el caldo de fermentación se pone en contacto directo con un lado de la membrana mientras el permeado selectivamente atraviesa la membrana en fase vapor desde el lado opuesto hacia el vacío o gas de arrastre y luego se condensa. La eficiencia de la técnica radica en la naturaleza hidrofóbica de la membrana para la permeación selectiva del biobutanol sobre la permeación del agua. Sin embargo, a pesar de ser una técnica de separación eficiente, uno de los mayores desafíos que presenta esta técnica de purificación está asociada con la contaminación de la membrana, especialmente cuando se pone en contacto con caldos reales de fermentación [26].

1.5.4. Adsorción

La adsorción es un proceso energéticamente eficiente para la separación selectiva del biobutanol del caldo de fermentación. En esta técnica, el biobutanol se adsorbe sobre la superficie de un adsorbente y posteriormente es desorbido mediante un incremento de la temperatura, para así obtener una solución concentrada de biobutanol. La adsorción a través de materiales sólidos porosos ha sido reconocida como una de las técnicas más prometedoras, debido a que se lleva a cabo en condiciones de menor consumo energético [27]. Los materiales adsorbentes empleados en esta técnica deben tener alta capacidad de adsorción; mayor afinidad por el alcohol que por el agua; así como elevadas áreas superficiales específicas. Entre estos materiales se encuentran el carbón activado, las resinas poliméricas, las zeolitas, entre otros [28,29]. En la última década, un nuevo grupo de materiales cristalinos porosos llamados armazones organometálicos o MOF por sus siglas en

inglés (metal-organic frameworks) con propiedades hidrofóbicas han sido estudiados para el proceso de adsorción y purificación de biocombustibles, específicamente biobutanol, debido a sus altas capacidades de adsorción [30].

1.6. Armazones organometálicos

Los MOF, también llamados polímeros porosos de coordinación (PCP por sus siglas en inglés) son materiales sólidos cristalinos porosos que se forman a través de iones metálicos enlazados a ligantes orgánicos mediante enlaces de coordinación (Figura 4).

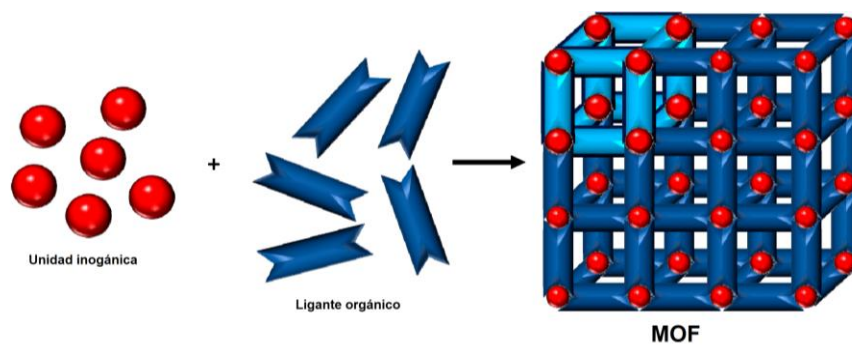


Figura 4. Representación esquemática de la síntesis de un armazón organometálico [31].

Debido a la flexibilidad de la combinación de unidades inorgánicas y orgánicas, se han reportado más de 90,000 estructuras cristalinas de MOF en 2020. La estructura de los MOF está determinada esencialmente por la direccionalidad de las unidades inorgánicas y los ligantes orgánicos, de tal manera que, a través de una correcta selección de iones metálicos y ligantes orgánicos, se puede preparar un modelo de la estructura MOF deseable. Sin embargo, no siempre se obtiene la estructura objetivo debido a que la reactividad del ion metálico y el ligante orgánico a menudo depende de varias condiciones de síntesis, como la composición y concentración de la mezcla de reacción, la temperatura, el tiempo, entre otros. Al respecto, Hiroyasu Furukawa reportó una metodología para la síntesis de nuevos MOF, a partir de tres pasos, a saber: (1) la preparación de los ligantes orgánicos; (2) la reacción de síntesis de MOF; y (3) la caracterización del MOF activado (Figura 5).

Los iones metálicos generalmente se obtienen de sales inorgánicas de venta comercial, sin embargo, algunos ligantes orgánicos pueden no estar disponibles comercialmente o son demasiado caros para comprar en grandes cantidades. En dicho caso, la síntesis de compuestos orgánicos es un importante primer paso [32,33].

Una vez que se tienen todos los materiales de partida, las sales inorgánicas y los ligantes orgánicos, se lleva a cabo la reacción de síntesis del MOF bajo ciertas condiciones, que involucran la relación estequiométrica de los reactivos, el tiempo de reacción, el tipo de solvente, entre otros. Una vez obtenido el material, se procede a analizar la cristalinidad del material a través de técnicas instrumentales como la difracción de rayos X de polvos (PXRD) y/o difracción de rayos X de monocristal. La síntesis de nuevos MOF generalmente siguen un proceso clásico de prueba y error; y algunos MOF se pueden obtener después de cientos de ensayos [34].

Entre los metales más utilizados en la síntesis de MOF se encuentran el zinc, el cromo, el aluminio, el cobalto y zirconio. Los ligantes orgánicos más utilizados con átomos enlazantes que se comportan como bases de Lewis son los carboxilatos, sulfonatos, fosfonatos, imidazolato, entre otros. Adicionalmente, la longitud del ligante orgánico tendrá un efecto en el tamaño de los poros de estructura cristalina del MOF [33].

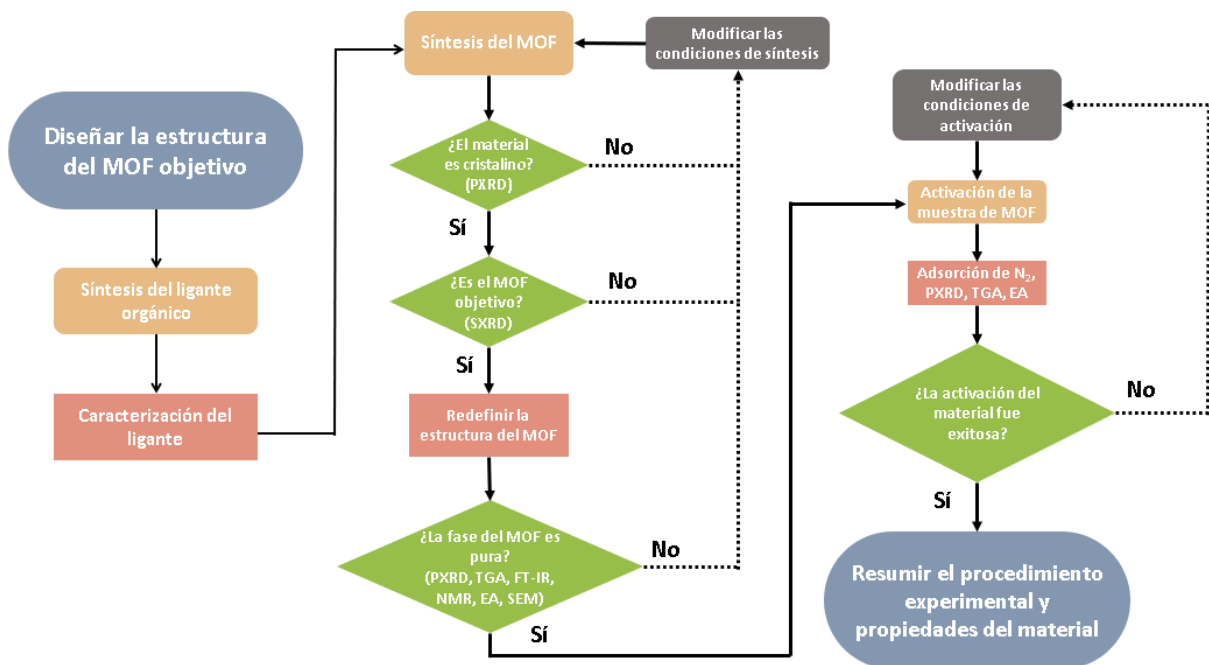


Figura 5. Diagrama de flujo de la síntesis de nuevos compuestos MOF.

Las propiedades químicas de los MOF están fuertemente influenciadas por grupos funcionales incorporados en el ligante orgánico, así como por el centro metálico de la sal metálica. Debido a su alta porosidad, su área superficial específica y estabilidad térmica y química, los MOF han sido ampliamente utilizados en una gran variedad de aplicaciones que incluyen catálisis, adsorción de gas, óptica, magnetismo y como sensores químicos. La mayor ventaja de los MOF frente a materiales adsorbentes convencionales, como los carbones activados o las zeolitas naturales, reside en la posibilidad de poder diseñar a medida estos materiales para una aplicación específica [35].

1.7. Estructuras zeolíticas de imidazol

Las estructuras zeolíticas de imidazol, mejor conocidas como ZIF (por sus siglas en inglés) son un subgrupo de los MOF que están formados por iones metálicos divalentes M, donde usualmente se utiliza el Zn o Co, enlazados a átomos de

nitrógeno derivados de la molécula de imidazol (Im). Las estructuras de los ZIF son similares a las zeolitas de aluminosilicatos, construidos a partir de tetraedros $M(\text{Im})_4$ por la coordinación entre cationes metálicos M^{2+} y aniones imidazolato. El ángulo de enlace formado por los imidazolatos cuando se unen los metales de transición (M-Im-M) es cercano al ángulo de enlace Si-O-Si (145°) en las zeolitas, donde los iones metálicos toman el lugar del Si, y los aniones imidazolato representan al oxígeno dentro de la estructura (Figura 6). Adicionalmente, las diferentes funcionalidades en el ligante imidazol, como metilo, hidroxilo, cloro, cianuro, aldehído y aminas, pueden conducir a la formación de diferentes tipos de topologías en la estructura. Las ZIF son conocidas por su alta porosidad y cristalinidad, además de su alta estabilidad química y térmica comparada con otros MOF [36].

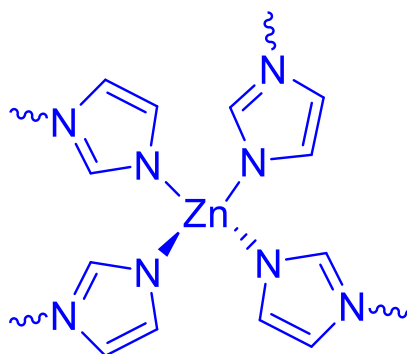


Figura 6. Estructura básica zeolítica de imidazol.

1.7.1. Síntesis de las ZIF

Durante las últimas décadas se han implementado nuevas estrategias en la síntesis de las ZIF, cuyo principal objetivo ha sido establecer las condiciones de reacción que permitan la formación de los enlaces metal-ligante orgánico, su propagación en la formación de estructuras y su estabilidad química. Los parámetros que se pueden variar sistemáticamente son la temperatura de reacción, el tiempo, el solvente, la concentración de los reactivos, entre otros. Estos parámetros pueden afectar no solo la topología obtenida, sino también el tamaño del cristal y el área superficial del material [34,32].

Entre los métodos más reportados en la literatura para la obtención de las ZIF, se encuentra el método solvotermal, en donde la temperatura de reacción es uno de los parámetros más importantes así como los tiempos de reacción [37]. La síntesis solvotermal implica mezclar una sal metálica con el ligante orgánico en un solvente de alto punto de ebullición como la *N,N*-dimetilformamida (DMF), *N,N*-diethylformamida (DEF) y *N*-metilpirrolidina (NMP), aunque el metanol también ha sido utilizado ampliamente en la síntesis de las ZIF [38,39].

Los solventes orgánicos suponen un riesgo para el medio ambiente por su toxicidad, y aunque pueden reciclarse y reutilizarse en algunos casos, el uso intensivo de solventes peligrosos y tóxicos dificulta la viabilidad industrial. Además, solventes orgánicos como el DMF son difíciles de remover de los poros del MOF durante la etapa de activación. Recientemente se han desarrollado metodologías para la síntesis verde de ZIF con el propósito de usar menos solventes orgánicos o eventualmente evitar su uso, utilizando agua como medio de reacción. Sin embargo, dado que algunos reactivos utilizados para sintetizar MOF son insolubles o poco solubles en agua, aun se requiere utilizar solventes orgánicos como aditivos y la adición de bases o ligantes modulares [40,41]. Por otra parte, las reacciones no solvotermales se llevan a cabo a temperaturas por debajo del punto de ebullición a presión atmosférica, lo que simplifica las condiciones de síntesis de un MOF.

1.8. Simulación molecular

En la actualidad, la simulación molecular se ha convertido en una herramienta, no solo para los físicos moleculares y los químicos cuánticos, sino también para una amplia variedad de investigadores de diversas áreas de la ciencia. La simulación proporciona una imagen detallada y una visión microscópica a escala molecular que no se obtiene fácilmente mediante métodos experimentales. Su aplicación abarca desde el estudio de las propiedades termodinámicas de la materia, hasta el diseño

de nuevos materiales. Además, las simulaciones se pueden utilizar para garantizar interpretaciones fundamentales de las observaciones experimentales [42,43].

Para estudiar un sistema físico por métodos teóricos o vía simulación, es necesario aproximar el sistema a un modelo. Esto es una representación matemática que permite describir un sistema macroscópico a nivel microscópico [44,45]. Un método teórico o modelo es una forma de representar un sistema utilizando un conjunto específico de aproximaciones. Estas aproximaciones se combinan con un algoritmo de cálculo y se aplican a los orbitales atómicos, definidos por el conjunto base, para calcular los orbitales moleculares y la energía potencial del sistema. En general, los métodos se pueden separar en 3 tipos principales: mecánica molecular, ab initio y semiempíricos [46].

Mecánica Molecular

El método de mecánica molecular se basa principalmente en las leyes de la física clásica, y se utiliza para crear modelos matemáticos que representan moléculas formadas por átomos que están unidos a través de enlaces, pero sin tomar en cuenta los electrones. Es decir, simplemente se representan como partículas esféricas con masa y carga. La mecánica molecular no analiza a los electrones, pero incluye sus efectos incluidos en campos de fuerza a través de la parametrización. Los parámetros que utiliza corresponden a las fuerzas involucradas en los enlaces, como son las vibraciones de tensión y flexión, que permite las interacciones entre los átomos no enlazados. La expresión de la energía potencial se construye por medio de la unión de las posiciones atómicas. La función de energía potencial y los parámetros utilizados para su evaluación se denominan “campos de fuerza”, por lo que estos métodos permiten estudiar sistemas con miles de átomos a bajo costo computacional [47].

Métodos Ab initio

El término ab initio proviene del latín que significa “primeros principios”. Los cálculos realizados con este método provienen únicamente de principios teóricos tales como la ecuación de Schrödinger y no dependen de datos obtenidos experimentalmente. Sin embargo, permiten predecir propiedades moleculares y reacciones químicas con alta precisión, aunque con alto costo computacional [43]. Estos métodos tienen como propósito resolver la ecuación de Schrödinger empleando aproximaciones sólo de tipo matemático para la resolución de ecuaciones; así como para plantear funcionales sencillos con buena capacidad predictiva. Dentro de los métodos más usados se encuentran Hartree Fock y la Teoría de Funcionales de la Densidad [48].

Semiempíricos

La principal ventaja de los métodos semiempíricos es una reducción significativa del tiempo de cómputo requerido, aumentando así la capacidad de ejecutar cálculos para moléculas grandes. Sin embargo, sus resultados obtenidos están sujetos a un mayor grado de error y se pueden calcular menos propiedades con precisión. Los métodos semiempíricos sólo se pueden aplicar a moléculas que contienen elementos que han sido parametrizados. Para elaborar los parámetros se utilizan datos experimentales, o datos obtenidos a partir de cálculos ab initio. La fiabilidad de estos métodos depende en gran medida de que la molécula sea similar a otras que se encuentren en las bases de datos [49].

1.9. Teoría del funcional de la densidad

La teoría del funcional de la densidad (DFT) es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, donde el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica. La DFT se comenzó a utilizar como una herramienta teórica para el cálculo de sólidos y sus superficies. La base teórica para la DFT fue establecida en 1963 por Hohenberg y

Kohn, quienes mostraron que la energía de una molécula se puede determinar a partir de la densidad electrónica en lugar de su función de onda. El desarrollo más importante fue dado cuando Kohn y Sham, quienes demostraron que a partir de la teoría del funcional de la densidad es posible escribir una ecuación para orbitales de una partícula, de los cuales se obtiene la densidad electrónica. Debido a que la densidad electrónica es función de las coordenadas espaciales y, a su vez, la energía es función de la densidad electrónica, entonces decimos que la energía es un funcional (función de una función) de la densidad. Los métodos DFT son generalmente más rápidos que los métodos ab initio de Hartree Fock. Además, utilizan aproximaciones que permiten hacer más fáciles los cálculos para sistemas con gran número de átomos pesados. En los métodos DFT, como parte del cálculo para obtener las energías y densidades del estado fundamental, es necesario considerar un término conocido como funcional de intercambio-correlación, puesto que no se conoce su valor exacto, se utilizan aproximaciones [42,43].

1.9.1. Funcionales

A partir del desarrollo de la teoría del funcional de la densidad, se han formulado diversas aproximaciones del funcional de intercambio-correlación. De acuerdo con un orden ascendente en el nivel de complejidad de los funcionales, podemos encontrar la aproximación del intercambio-correlación más simple que es la aproximación de la densidad local (LDA), que se convirtió en la aproximación estándar más popular en los cálculos de sólidos en las décadas de 1970 y 1980. Posteriormente surgieron las aproximaciones generalizadas de gradiente (GGA) con una mayor precisión que los LDA debido a que la energía de correlación-intercambio depende no solo de la densidad sino también del gradiente de densidad. Entre las GGA más utilizadas se encuentran los PBE y BLYP. A principios de la década de 1990, se introdujeron los funcionales híbridos por Becke, los cuales consisten en incorporar a los funcionales GGA, una fracción exacta de energía de Hartree-Fock incrementando de esta manera la exactitud del funcional. Dado que el

operador de intercambio de Hartree-Fock corresponde a un potencial no local, estos funcionales híbridos se denominan también no locales [48].

1.9.2. Conjunto base

Un conjunto base o funciones de base es una descripción matemática que representan un conjunto de funciones de onda que describe la forma de los orbitales atómicos. Los orbitales moleculares se calculan utilizando el modelo teórico seleccionado mediante la combinación lineal de funciones tipo Slater o tipo Gaussiano de los orbitales atómicos. Los orbitales de tipo Slater describen la forma de los orbitales atómicos con más precisión que los tipo Gaussiano, aunque estos últimos son mucho más fáciles y rápidos de calcular [50].

No todos los modelos teóricos requieren el uso de un conjunto de base para trabajar. Sin embargo, la mayoría de los métodos basados en funciones de onda, los semiempíricos y los DFT, emplean conjuntos de base. La elección de la base de cálculo es muy importante, ya que el nivel de aproximación de su cálculo está directamente relacionado con el conjunto de base utilizado.

En el caso de conjunto de bases pequeñas, se obtienen resultados rápidos sin utilizar muchos recursos de cálculo, pero esto se refleja en resultados poco precisos. Por otro lado, los conjuntos de bases más grandes constituyen una aproximación más exacta de los orbitales por imponer pocas restricciones sobre la localización de los electrones en el espacio; no obstante, el costo computacional aumenta [51].

1.9.3. Pseudopotenciales

Una aproximación básica que suele utilizarse es la sustitución de orbitales que corresponden a las capas internas por funciones llamadas pseudopotenciales. Los electrones de las capas internas están fuertemente unidos y no juegan un papel importante en la unión química de los átomos, formando así parte de un núcleo prácticamente inerte. Los pseudopotenciales se utilizan para simplificar los cálculos

de la estructura electrónica al reemplazar los núcleos y electrones internos altamente localizados en un átomo o ion con un potencial efectivo, lo que reduce significativamente el tiempo computacional requerido para simular sistemas moleculares y sólidos. Esto consiste en sustituir el potencial de Coulomb del núcleo y el efecto de los electrones internos, es decir la región cerca del núcleo, que están fuertemente unidos y localizados por un pseudopotencial iónico efectivo que actúe solamente sobre los electrones de valencia. Sin embargo, no todos los paquetes de cálculos teóricos utilizan esta herramienta [52,53].

2. ANTECEDENTES

Se ha demostrado que la adsorción es un proceso energéticamente eficiente para la separación selectiva del biobutanol de los caldos de fermentación en comparación con otras técnicas de separación [24,1]. En este proceso, el biobutanol se adsorbe sobre la superficie de un adsorbente y posteriormente es desorbido mediante un incremento de la temperatura para así obtener una solución concentrada de biobutanol. Entre los materiales más comunes utilizados para la adsorción de biobutanol se encuentran el carbón activado, zeolitas, resinas poliméricas, entre otros. Diferentes grupos de investigación han evaluado estos materiales adsorbentes reportando las condiciones del proceso de adsorción, así como las capacidades de adsorción de dichos materiales [54].

2.1. Carbón activado

El carbón activado (CA) ha sido ampliamente estudiado como adsorbente en el proceso de purificación del biobutanol por diferentes grupos de investigación. En 1986, Groot y Luyben estudiaron el desempeño del CA Norit ROW 0.8 en la adsorción de butanol en solución acuosa con una dosis de adsorbente de 10 g/L obteniendo una capacidad de adsorción de 252 mg/g [54,55].

Por otra parte, Abdehagh y colaboradores (2015) reportaron resultados para la adsorción y desorción de butanol utilizando el CA F-400 para una solución acuosa de butanol y un caldo de fermentación sintético. A partir de solución acuosa de butanol con una concentración inicial de 10 g/L se obtuvo una capacidad de adsorción de 294 mg/g a temperatura ambiente. La selectividad del adsorbente hacia el butanol se analizó a través de experimentos de adsorción de soluciones binarias de butanol con los diferentes componentes de un caldo de fermentación

que incluye la mezcla acetona-butanol-etanol (ABE), ácido acético, ácido butírico, glucosa y xilosa. Los resultados demostraron que el CA F-400 tiene una alta afinidad por el butanol en comparación de los demás componentes del caldo de fermentación. Estos resultados indican que el CA F-400 es un adsorbente selectivo hacia el butanol [56,57].

El grupo de Goerlitz y colaboradores (2018) utilizaron los CAs 207 y CAL-TR para la purificación de butanol en solución acuosa y en un caldo de fermentación sintético que incluyó la mezcla ABE y los ácidos acético y butírico. La capacidad de adsorción de butanol en solución acuosa fue de 505 mg/g y 381 mg/g para CA 207 y CAL-TR, respectivamente. Sin embargo, en el caldo de fermentación sintético, la capacidad de adsorción hacia el butanol disminuyó en un 26% para el CA 207 y 31% para el CA CAL-TR debido a la competencia con el ácido acético y butírico en el proceso de adsorción. Para la acetona y etanol se observó una adsorción mínima en comparación con el butanol. En general, la afinidad de los adsorbatos por los adsorbentes no polares aumenta con el incremento del peso molecular, el número de grupos funcionales y la disminución de la polaridad. Por lo tanto, se favorece la adsorción de acetona sobre etanol porque tiene más átomos de carbono, por lo que reduce su polaridad. En consecuencia, el etanol y la acetona tienen mayor polaridad y menor peso molecular en comparación con el butanol, lo que explica la alta selectividad del CA hacia el butanol en comparación con otros componentes [1].

Pakzati y colaboradores (2021) reportaron la síntesis de carbón activado obtenido a partir de sarmientos de vid, un desecho agrícola, y estudiaron su desempeño en la purificación de butanol en solución acuosa a diferentes temperaturas y en una mezcla ABE sintética a 25 °C. Los experimentos de adsorción de butanol mostraron que la capacidad de adsorción disminuye con el incremento de la temperatura. La capacidad de adsorción del butanol en solución acuosa a 25 °C fue de 520 mg/g, la cual disminuyó en menos de un 10% en la mezcla multicomponente. Los resultados mostraron que el carbón activado VS es más selectivo hacia butanol sobre la acetona y el etanol (butanol>acetona>etanol) [58].

2.2. Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos que han cobrado interés por su estructura cristalina porosa y su capacidad de adsorción. El aumento del carácter hidrofóbico de las zeolitas está relacionado con el incremento de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, lo que puede favorecer la selectividad hacia el butanol. La zeolita ZSM-5 ha sido ampliamente estudiada en la adsorción de diferentes alcoholes en solución acuosa [59]. Oudshoorn y colaboradores (2012), estudiaron la adsorción de butanol en soluciones acuosas y reportaron una capacidad de adsorción de tres zeolitas, ZSM-5, zeolita Y y zeolita Beta. La zeolita ZSM-5 presentó la mayor afinidad hacia el butanol en soluciones diluidas acuosas con una capacidad de adsorción de 115 mg/g [60,61].

Shi y colaboradores (2017), estudiaron el proceso de adsorción y desorción de butanol utilizando las zeolitas ZSM-5, ZSM-12 y Beta. Se observó que la zeolita Beta mostró la mayor capacidad de adsorción de butanol en una solución acuosas y en la mezcla ABE (121 mg/g y 119 mg/g, respectivamente) [62].

2.3. Resinas poliméricas

Las resinas poliméricas hidrofóbicas son otra alternativa en la adsorción de butanol debido a las capacidades de adsorción reportadas en la literatura[54]. En 2009, Nielsen y Prather estudiaron la adsorción de butanol en soluciones acuosas en la resina Dowex Optipore L-493 (poliestireno-co-divinilbenceno) y reportaron una capacidad de adsorción de 175 mg/g. Sin embargo, no evaluaron la regeneración del adsorbente [55]. Posteriormente, Eom y colaboradores (2013) estudiaron la adsorción y desorción de butanol en solución acuosa de la resina Dowex Optipore L-493 y reportaron una capacidad máxima de adsorción de 133 mg/g. Para el proceso de desorción se utilizó vapor de agua a 140 °C y se recuperó el 95% de butanol como producto final [63].

Ying y colaboradores (2012) evaluaron la resina KA-I (poliestireno) en la adsorción de butanol en una mezcla ABE. Esta resina mostró adsorción selectiva por butanol con una máxima capacidad de adsorción de 304 mg/g a 37 °C [28]. No obstante, no evaluaron la regeneración del adsorbente y su reusabilidad. Raganiti y colaboradores (2020) reportaron para la resina XAD-7 (éster acrílico) una capacidad de adsorción de 370 mg/g en un caldo de fermentación sintético conformado por una mezcla ABE, ácido acético y ácido butírico; y documentaron una recuperación de butanol del 97 % a través de la regeneración del adsorbente, en 10 ciclos de adsorción-desorción [64,29]. Si bien la aplicación de estos materiales resulta efectiva, los elevados costos de adquisición del adsorbente lo hacen una alternativa poco viable (e.g. Dowex Optipore L-493 \$6234/kg).

2.4. Estructuras zeolíticas de imidazol

Los armazones organometálicos (MOF) son una nueva clase de materiales adsorbentes con una elevada área superficial específica, estabilidad química y térmica [65,66]. Dentro de este nuevo grupo de materiales se encuentran estructuras zeolíticas de imidazol (ZIF). Las estructuras ZIF están formadas por iones metálicos enlazados con átomos de nitrógeno derivados de la molécula de imidazol, con estructuras similares a las zeolitas. Las ZIF pueden comportarse como materiales hidrofóbicos o hidrofílicos dependiendo de los grupos funcionales que contenga el anillo de imidazol [67]. Debido a sus características texturales (alta área superficial específica y alto volumen de poro) y sus funcionalidades, las ZIF han sido estudiadas para la adsorción de biobutanol [54].

En este contexto, Denayer y colaboradores (2011) compararon la capacidad de adsorción de butanol en solución acuosa de los adsorbentes ZIF-8, CA y silicalita [30]. La mayor capacidad de adsorción se observó en el ZIF-8 con un valor de 300 mg/g. La ZIF-8 demostró ser selectiva en la purificación de butanol presente en una mezcla ABE, con respecto a la acetona y etanol. Además, la ZIF-8 mantuvo su capacidad de adsorción de butanol en presencia de otros constituyentes de un caldo de fermentación sintético (sales, glucosa, ácido acético y butírico). Por otra parte,

fue posible recuperar el 42.2% en peso de butanol mediante regeneración térmica con N₂ a 90 °C en una columna empacada de pellets de ZIF-8 [68]. La reutilización del ZIF-8 ha sido demostrada para al menos tres ciclos de adsorción-desorción a una temperatura de 250 °C, obteniéndose capacidades de adsorción similares en cada ciclo [69].

Asimismo, Chance y colaboradores (2013) estudiaron la adsorción de metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol y 1-butanol en solución acuosa en los adsorbentes ZIF-8 y ZIF-71. La ZIF-71 presentó una mayor selectividad hacia el butanol en concentraciones bajas en comparación con la ZIF-8, lo cual fue atribuido al carácter hidrofóbico de la ZIF-71 (capacidad de adsorción de 295 mg/g) [70].

El grupo de Dong y colaboradores (2016) reportaron la capacidad de adsorción de butanol de dos MOF hidrofóbicos, MAF-6 and TIF-1 Zn comparada con la ZIF-8. Debido al mayor volumen de poro, la ZIF-8 mostró la mayor adsorción. Estos MOF hidrofóbicos mostraron una mayor afinidad hacia butanol sobre la acetona y el etanol [71]. Posteriormente este grupo (2021) evaluó la adsorción de butanol utilizando tres ZIF hidrofóbicos isoestructurales ZIF-11, ZIF-71 y MAF-6. Debido al carácter hidrofóbico de estos materiales, los resultados mostraron una alta selectividad hacia el butanol en comparación con el etanol y la acetona en una mezcla sintética ABE. Más aún, la mayor capacidad se observó en el MAF-6 con 247.7 mg/g, en comparación al ZIF-11 y ZIF-71 con 141.9 y 198.5 mg/g, respectivamente. Este resultado se atribuye a la diferencia de apertura de poro de los materiales, siendo el MAF-6 el material con mayor apertura de poro 7.4 Å [72].

Aunque el estudio de la adsorción de butanol en ZIF es incipiente, estos materiales han demostrado ser selectivos en la adsorción de butanol presente en mezclas ABE. Sin embargo, se requiere un estudio más detallado para conocer el mecanismo de adsorción de butanol. En la Tabla 2, se muestran algunos de los adsorbentes utilizados para la purificación de butanol reportados en la literatura.

Tabla 2. Adsorbentes reportados en la literatura para la purificación de butanol.

Tipo	Adsorbente	Capacidad de adsorción (mg/g)	Temperatura de desorción (°C)	Fase líquida	Referencia
Carbón activado	Norit (ROW 0.8)	252	152 NR	Butanol-agua	Groot <i>et al.</i> 1986
	F400	294	175 86 %	Butanol-agua	Abdehagh <i>et al.</i> 2015
		170	175 80 %	Mezcla sintética ABE y otros componentes	
	207C	505	140 NR	Butanol-agua	Goerlitz <i>et al.</i> 2018
	CAL TR	381	140 NR	Butanol-agua	
		403		Mezcla sintética ABE y otros componentes	
VS	520	NR	Mezcla sintética ABE	Pakzati <i>et al.</i> 2021	
Zeolitas	ZSM-Y	160	150 80 %	Butanol-agua	Oudshoorn <i>et al.</i> 2012
	Beta	121	150 NR	Butanol-agua	Shi, <i>et al.</i> 2017
Resinas Poliméricas	Dowex Optipore L-493	175	NR	Butanol-agua	Nielsen y Prather 2009
	Dowex Optipore L-493	133	140 96 %	Butanol-agua	Eom <i>et al.</i> 2013
	KA-I	304	NR	Mezcla ABE	Yin <i>et al.</i> 2012
	XAD-7	370	140 97 %	Mezcla ABE	Raganiti <i>et al.</i> 2020
Estructuras Zeolíticas de Imidazol	ZIF-8	300	90 42 %	Butanol-agua	Denayer <i>et al.</i> 2011, 2012
	ZIF-71	295	NR	Butanol agua	Chance <i>et al.</i> 2013
	ZIF-8	290	230 NR	Butanol-agua	Dong <i>et al.</i> 2016
	MAF-6	247.7	NR	Mezcla ABE	Dong <i>et al.</i> 2022

NR: No reportado

2.5 Simulación Molecular

La simulación molecular, en conjunto con datos experimentales, ha permitido la evaluación de las interacciones energéticas en los sitios y posiciones preferenciales entre el adsorbato y la estructura del MOF para proponer un mecanismo de adsorción [65]. La simulación molecular fue empleada para elucidar el mecanismo de adsorción de metanol en ZIF-8. Los resultados obtenidos indicaron que el sitio de adsorción más favorable se localiza en el enlace C=C del ligante imidazol. Por otra parte, Jiang y colaboradores reportaron la simulación molecular de cinco ZIF con diferentes grupos funcionales para la purificación de una mezcla etanol-agua (ZIF-8, ZIF-25, ZIF-71, ZIF-90, ZIF-96 y ZIF - 97). El modelo teórico aplicado fue DFT, utilizando un funcional híbrido B3LYP; con un conjunto base 6-31G(d); y usando el programa computacional Gaussian. Los ZIF-90, ZIF-96 y ZIF-97 contienen grupos funcionales aldehído, nitrilo y alcohol, respectivamente, los cuáles son compuestos polares hidrofílicos por lo que presentaron mayor adsorción de agua y etanol al formar enlaces de hidrógeno. Por otra parte, los ZIF-8, ZIF-25, y ZIF-71, que contienen grupos hidrofóbicos alquilo y cloro, presentaron alta selectividad hacia el etanol. Esto demuestra la importancia de los grupos funcionales en el carácter hidrofóbico de los adsorbentes, lo cual puede impactar en la selectividad hacia el butanol [73,74].

Con base en el análisis de la literatura realizado, el mayor desafío para la purificación del butanol es desarrollar una técnica eficiente para separar y recuperar el butanol como producto final. Por lo que en este trabajo de tesis se plantea la síntesis de materiales adsorbentes basados en armazones organometálicos hidrofóbicos, con una alta selectividad, para la purificación de butanol en mezclas de acetona y etanol.

3. Aportación científica

Los resultados de esta investigación ofrecerán el estudio y elucidación del mecanismo de adsorción de butanol en un armazón organometálico hidrofóbico.

4. Hipótesis

La ZIF-71 modificada con la inclusión de bromo para incrementar su carácter hidrofóbico, es selectiva hacia el butanol presente en una mezcla ABE.

5. Objetivo General

Sintetizar y evaluar el desempeño de un nuevo armazón organometálico hidrofóbico en la purificación de butanol de una mezcla ABE a través del proceso de adsorción.

5.1 Objetivos Específicos

- a. Sintetizar ligantes imidazol para la síntesis de las ZIF con diferentes grados de hidrofobicidad.
- b. Caracterizar los ligantes sintetizados mediante espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear (RMN) y espectrometría de infrarrojo (FTIR).
- c. Sintetizar ZIF con diferentes grados de hidrofobicidad.
- d. Caracterizar las ZIF sintetizados mediante fisorción de nitrógeno, microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopia de infrarrojo (FTIR), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), análisis termogravimétrico (TGA), ángulo de contacto y difracción de rayos X de polvos (PXRD).
- e. Realizar experimentos de adsorción de acetona, etanol y butanol en las ZIF sintetizadas previamente.
- f. Elucidar el mecanismo de adsorción de butanol en la ZIF hidrofóbica sintetizada que presente la mayor capacidad de adsorción de butanol, mediante simulación molecular.

6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

6.1. Material, equipo y reactivos

Basolite Z1200 (ZIF-8), acetato de zinc, imidazol, bromo, alcohol metílico, hidróxido de sodio, acetato de sodio, acetato de etilo, ácido acético, 2-metilimidazol, formiato de sodio, nitrato de zinc hexahidratado, nitrato de zinc dihidratado sulfito de sodio, ácido clorhídrico, acetona, diclorometano, butanol y etanol. Todos los reactivos fueron adquiridos en CTR Scientific y utilizados sin previa purificación. Los equipos y los materiales requeridos en el desarrollo del presente trabajo se muestran en la Tabla 3.

Los cálculos de simulación molecular se realizaron en Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México (LNS).

Tabla 3. Material y equipo para la síntesis de los MOF hidrofóbicos.

Ubicación		Material y Equipo	
Laboratorio de Ingeniería Química 1 (UANL)	de	TGA	Agitador magnético
		Balanza analítica	Estufa
		Equipos para fisisorción de nitrógeno	Espectrometro de infrarrojo
		Sistema de adsorción	Mantilla de calentamiento
Laboratorio de Aguas 1 (UANL)	de	Centrifugadora	Horno de secado al vacío
		Cromatografo de gas	Parrillas
		Material de vidrio	Parillas de agitación
		Balanza analítica	Micropipetas
Laboratorio de Materiales II (UANL)	de	Difractometro de rayos X	
Laboratorio C431 (BYU)		Difractometro de rayos X	Espectrometro de masas
CIDET (FIME, UANL)		Microscopio de emisión de campo	
Laboratorio de Síntesis Orgánica (UANL)	de	Balanza analítica	Material de vidrio
		Campana de extracción	Rotavapor
		Centrifugadora	Estufa de secado

6.2. Síntesis de los ligantes imidazol

Se sintetizaron cuatro ligantes imidazol con diferente cantidad de grupos halogenados para conferirles diferentes grados de hidrofobicidad (Figura 7). A continuación, se describe la metodología de su síntesis.

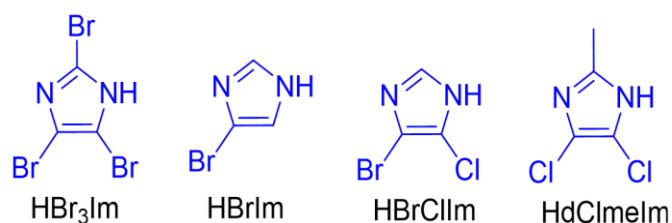


Figura 7. Ligantes imidazol para la síntesis de los MOF hidrofóbicos.

La síntesis de los ligantes fue realizada siguiendo la metodología propuesta por Lutz y colaboradores [75]:

a) Ligante 2,4,5-tribromoimidazol (HBr₃Im): Se mezclaron 10.2 g de imidazol y 110.7 g de acetato de sodio en 200 mL de ácido acético en agitación. Se disolvió 23 mL de bromo en 50 mL de ácido acético; y se agregó gota a gota mediante un embudo de adición a temperatura ambiente; controlando que la temperatura no excediera los 40 °C. La solución se mantuvo en agitación por 3 h a temperatura ambiente. Posteriormente, esta solución se adicionó a 1.5 L de agua para obtener el ligante deseado.

b) Ligante 4-bromoimidazol (HBrIm): En un matraz se mezclaron 25 g del ligante HBr₃Im, 52 g de sulfito de sodio y 400 mL de agua. La mezcla se puso en agitación a 110 °C por 6 h. El producto fue extraído con acetato de etilo y posteriormente se evaporó a presión reducida.

c) Ligante 4-bromo-5-cloroimidazol (HBrClIm): Se agregaron 11.15 g de HBrIm a una disolución de 40 mL de agua con 5.2 g de hidróxido de sodio en agitación. Posteriormente se adicionaron 240 mL de hipoclorito de sodio a la solución y se ajustó el pH a 6

agregando ácido clorhídrico concentrado. El sólido obtenido se filtró y se lavó con agua para posteriormente secarse.

d) Ligante 2-metil-4,5-dicloroimidazol (HCl₂meIm): En un matraz se agregaron 5.0 g del ligante HmeIm a una disolución de 35 mL agua con 2.4 g hidróxido de sodio en agitación. Luego, se adicionó 150 mL de hipoclorito de sodio a la solución y el pH se ajustó a 4 agregando ácido clorhídrico concentrado. El producto obtenido se filtró y se lavó con agua para posteriormente secarse.

Se sintetizó el ligante 4,5-dicloroimidazol como precursor de la síntesis de la ZIF-71, que será utilizada como adsorbente de referencia en los procesos de adsorción.

e) Ligante 4,5-dicloroimidazol (dclIm): Se realizó el mismo procedimiento para la cloración del ligante imidazol HBrlm. Se mezclaron 15.11 g de imidazol a una disolución de 40 mL de agua con 6.8 g de hidróxido de sodio en agitación. Posteriormente se adicionaron 180 mL de hipoclorito de sodio a la solución y se ajustó el pH a 6 agregando ácido clorhídrico concentrado. Se añadió 1 g de CA para eliminar impurezas. El sólido obtenido se filtró y se lavó con agua para posteriormente secarse.

En la Figura 8 se muestra un esquema de reacción de la síntesis de los ligantes de imidazol utilizados en el presente trabajo. El rendimiento de la producción de los ligantes se obtuvo mediante la Ecuación 1:

$$\text{Rendimiento químico (\%)} = \frac{m_{\text{experimental}}}{m_{\text{calculada}}} \times 100 \quad (1)$$

Donde m representa la masa en gramos.

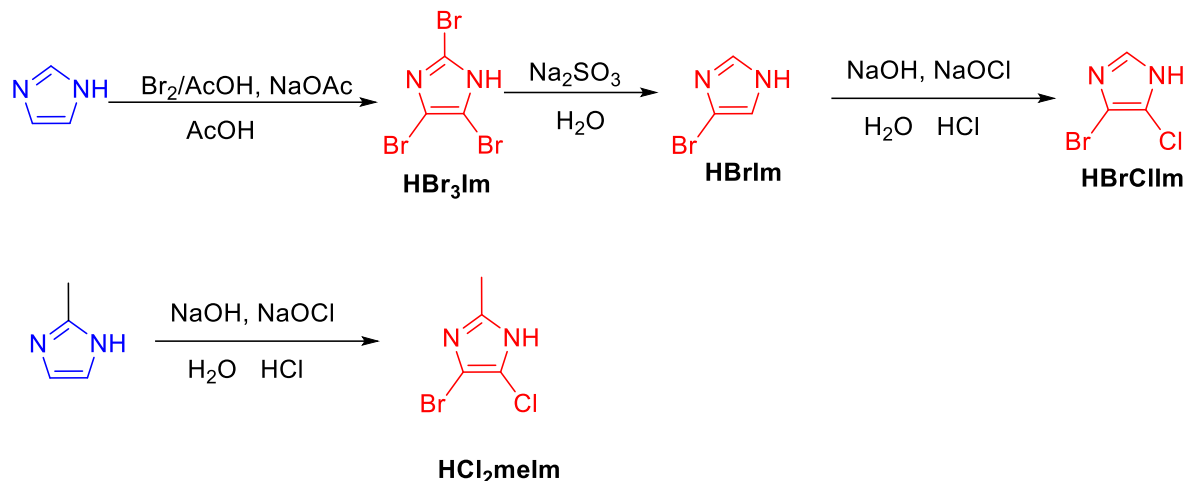


Figura 8. Esquema de reacción de la síntesis de los ligantes HBr₃Im, HBrIm, HCl₂melm y HBrClIm.

6.3. Síntesis de las estructuras zeolíticas de imidazol

Se evaluaron diferentes condiciones de reacción para la obtención de los armazones organometálicos hidrofóbicos

Las ZIF fueron obtenidas mediante la disolución del ligante orgánico en metanol con o en ausencia de una base, utilizando sonicación para favorecer la disolución (Tabla 4). Posteriormente, una solución de sal de zinc en metanol se agregó a esta mezcla y se permitió la cristalización por 24 h sin agitación a temperatura ambiente. Se efectuaron tres lavados con metanol al sólido, el cuál fue separado de la solución por centrifugación a 4000 rpm durante 5 min. Finalmente, el producto sólido obtenido se secó en un horno a 80 °C por 12 h, el cuál fue resguardado para su posterior análisis (Figura 9) [76].

Tabla 4. Condiciones de reacción para las síntesis de laz ZIF con los ligantes HBr₃Im, HBrIm, HCl₂meIm y HBrClIm.

Reacción	Sal Zn ²⁺	Base	Disolvente
1	Zn(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	-----	CH ₃ OH
2	Zn(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	NaCHO ₂	CH ₃ OH
3	Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	NaCHO ₂	CH ₃ OH

Es importante mencionar que en la reacción se utilizó una relación estequiométrica ligante:Zn²⁺:base de 4:1:2, tal como se sugiere en la literatura consultada. Se evaluó la adición de una base débil (NaCHO₂) al medio de reacción con la finalidad de favorecer el equilibrio de la liberación del protón del imidazol, lo que a su vez promueve la reacción del ligante orgánico con la sal metálica para la formación de la ZIF [77].

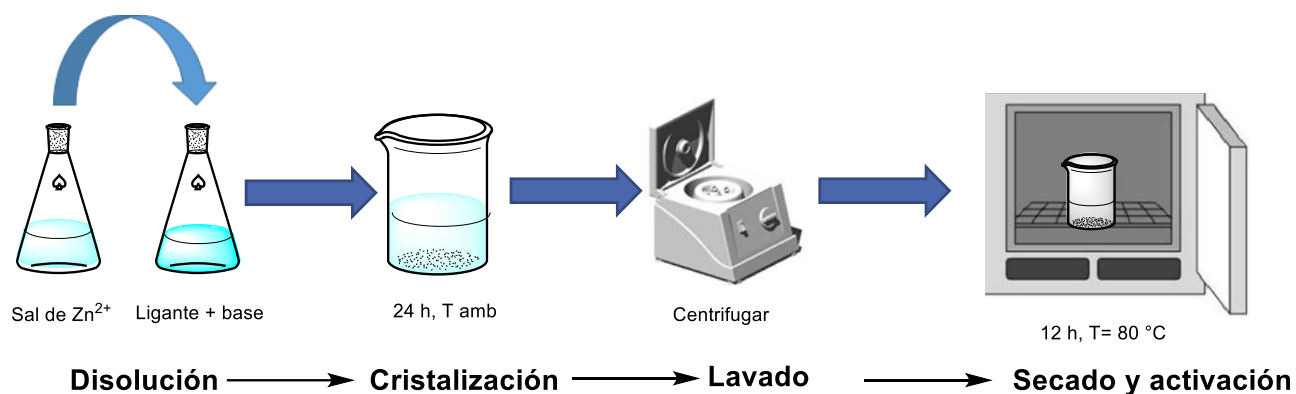


Figura 9. Ruta de síntesis de ZIF a temperatura ambiente.

Las ZIF obtenidas tuvieron un proceso de intercambio de solvente para posteriormente ser removido más fácilmente en el proceso de activación térmica y aumentar su área superficial. Se evaluaron tres solventes con diferentes puntos de ebullición en este proceso (hexano, acetona y diclorometano); y durante seis días el solvente seleccionado se intercambiaba cada 24 h. Posteriormente se centrifugó y se secó a vacío por 4 h [34].

A manera de control, se sintetizó la ZIF-71 siguiendo el procedimiento descrito por Nair y colaboradores [76].

6.4. Caracterización de los ligantes y adsorbentes

La estructura de los ligantes fue examinada por resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C . Los espectros de RMN de ^1H se obtuvieron en un equipo Inova a 300 y 500 MHz; y los de ^{13}C a 75 MHz; a 25 °C. La masa molecular y la identificación de halógenos de los ligantes se determinaron por espectrometría de masas de alta resolución, utilizando la técnica electrospray (ESI) en un equipo Agilent, 6210 TOF. La identificación de los grupos funcionales presentes en los ligantes y las ZIF se realizó en un espectrómetro de infrarrojo Bruker Alpha 2, equipado con un accesorio ATR de diamante que mide de 4000 a 400 cm^{-1} y una resolución espectral de 2 cm^{-1} .

El área superficial específica para las ZIF sintetizadas se obtuvo mediante fisisorción de nitrógeno a 77 K, a través del método Brunauer-Emmett-Teller (BET) en un equipo BELSORP MINI II, BEL JAPAN. Las muestras fueron sometidas a tratamiento de desgasificación a 150 °C por 1 h. La cristalinidad de las ZIF sintetizadas se evaluó mediante difracción de rayos X de polvos en una geometría Bragg-Brentano con radiación Cu-K α ($\lambda = 1.541830 \text{ \AA}$) en un equipo Rigaku ULTIMA IV con D/Tex Ultra detector, usando un intervalo 2θ de entre 3 y 50°, en pasos de 0.02° y una rapidez de 10 °/min. La evaluación de la estabilidad térmica de las ZIF sintetizadas se obtuvo mediante análisis termogravimétrico en una termobalanza TGA/TA, modelo TGA Q500. La morfología de las ZIF fue examinada mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) en un microscopio de emisión de campo FEI Titan G2 80-300. Para ello, se

utilizaron las técnicas de campo claro (BF), contraste Z (STEM-HAADF), difracción de electrones (SAED) y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (XEDS o EDS).

El grado de hidrofobicidad de las ZIF se obtuvo mediante el análisis del ángulo de contacto con el agua utilizando un goniómetro Ramé-Hart acoplado a una cámara conectada a una computadora. Se depositó una gota de agua desionizada de 3 μL a temperatura ambiente sobre la superficie de la muestra de polvo utilizando una microjeringa de precisión. El ángulo de la curva tangente de la gota de agua se midió después de 60 s de contacto por quintuplicado. La química superficial de la ZIF fue analizada a través de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) en un espectrómetro Thermo-Scientific, K-Alpha con radiación $\text{AlK}\alpha$ monocromatizada ($E = 1.5 \text{ keV}$). Por lo tanto, se obtuvieron espectros de estudio, así como los de alta resolución C1s, N1s, Cl2p, Br3d y Zn2p. Los espectros de alta resolución fueron desconvolucionados y ajustados utilizando un enfoque gaussiano en el software PeakFitV4.12.

6.5. Experimentos de adsorción

La concentración de acetona, etanol y butanol fue determinada en un cromatógrafo de gases (CG) marca SHIMADZU, modelo Nexis GC-2030, con detector de ionización de flama (FID). La separación de los compuestos se llevó a cabo en una columna capilar de 0.25 mm cubierta con polietilenglicol (0.25 μm de espesor de película) usando gas helio como gas de arrastre. El volumen de inyección fue de 1 μL con una velocidad de flujo de 2 mL/min. La temperatura del inyector fue de 180 $^{\circ}\text{C}$ con una relación 90:1 y una temperatura FID de 220 $^{\circ}\text{C}$. La temperatura del horno se programó de la siguiente manera: la columna se mantuvo inicialmente a 70 $^{\circ}\text{C}$ por 0.5 min; para posteriormente incrementar a 190 $^{\circ}\text{C}$ en 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y se mantuvo por 4 minutos. Los datos cromatográficos fueron registrados e integrados usando el software LabSolutions series [78].

Las pruebas de adsorción de los componentes individuales de la mezcla ABE y la mezcla ternaria ABE se realizaron a través de experimentos de adsorción por lote. En un vial de 15 mL se agregaron 100 mg del adsorbente conteniendo 5 mL de una solución acuosa al 4 % en peso de los componentes individuales a analizar, la cual se mantuvo en agitación constante a 150 rpm a una temperatura de 25°C. Se tomaron alícuotas a las 24 h donde se alcanzó el equilibrio de adsorción y se analizaron las concentraciones de las soluciones mediante cromatografía de gases. En el caso de la mezcla ternaria ABE, se mantuvo una relación constante de acetona, butanol y etanol con las mismas concentraciones iniciales que los componentes individuales y las mismas condiciones de operación. La capacidad de adsorción de las ZIF se determinó mediante un balance de materia (Ecuación 2):

$$q = \frac{V}{m} (C_0 - C_t) \quad (2)$$

donde

q: es la capacidad de adsorción (mg/g);

C₀: es la concentración inicial del soluto en la solución (mg/L);

C_t: es la concentración de soluto en el tiempo t (mg/L);

V: es el volumen de la solución (L)

m: es la masa de adsorbente (g).

La selectividad (S_{ik}) del componente i en la mezcla ternaria donde i corresponde al butanol, en función de la capacidad de adsorción (Q) de las ZIF y la concentración inicial (C_0) del soluto en la solución se determinó mediante la Ecuación 3:

$$S_{ik} = \frac{Q_i \sum_{k=2}^3 C_{k,0}}{C_{i,0} \sum_{K=2}^3 Q_k} \quad (3)$$

6.6. Simulación Molecular

La evaluación de las interacciones energéticas en los sitios y posiciones preferenciales entre el adsorbato y las ZIF sintetizadas se realizó mediante simulación molecular. Inicialmente se optimizaron las geometrías de los adsorbatos (acetona, butanol y etanol) y fragmentos representativos de las ZIF utilizando los cálculos de la teoría del funcional de la densidad (DFT) implementados en el paquete de la Iniciativa Española para Simulaciones Electrónicas con Miles de Átomos (SIESTA). Las interacciones moleculares dependen de la elección del funcional y del conjunto de base. En la aproximación del gradiente generalizado (GGA), se utiliza tanto la densidad como su gradiente en cada punto. Con esta información adicional, los resultados suelen ser más precisos que con la aproximación de densidad local (LDA). Los cálculos se realizaron utilizando el funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), una fórmula GGA, para el intercambio y la correlación de electrones. Todos los átomos utilizaron los pseudopotenciales de Trolhier-Martin y Trolhier-Martin modificado, así como una base doble zeta plus con funciones de polarización (DZP) y una energía de corte de 250 a 350 eV para la generación de ondas planas. Las optimizaciones de la geometría se realizaron mediante el algoritmo de gradiente conjugado hasta que las fuerzas en cada átomo fueron ≤ 0.04 eV/Å. La metodología para obtener optimizaciones en el paquete SIESTA, se encuentran en la Figura 10.

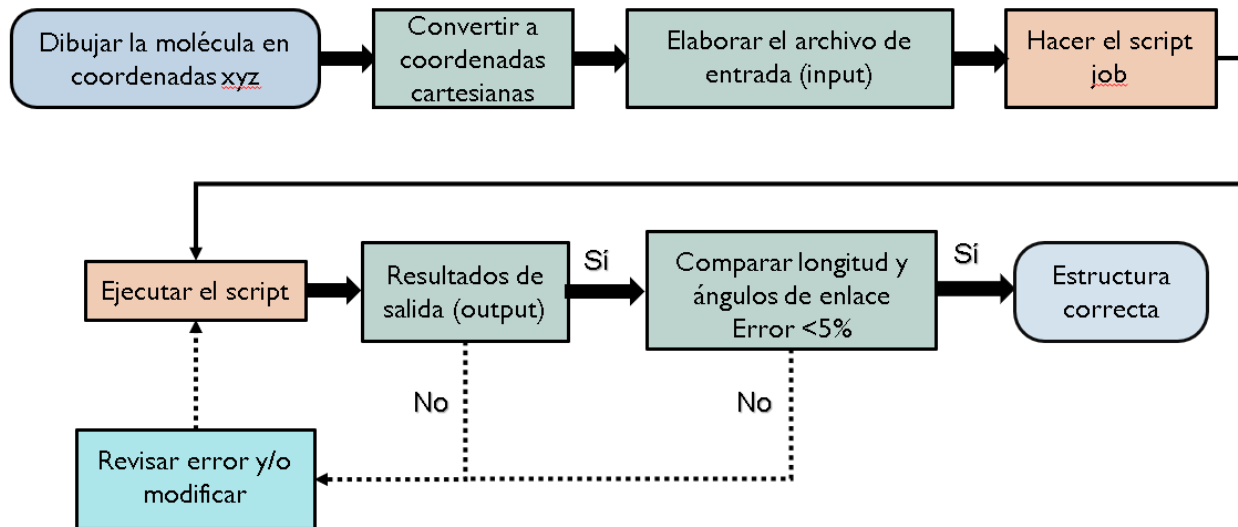


Figura 10. Metodología de optimización de las geometrías moleculares en SIESTA.

La energía de interacción entre el butanol y el adsorbente se calculó mediante la Ecuación 4:

$$E = E_{AB} - (E_A + E_B) \quad (4)$$

Donde A representa una unidad del ZIF, B representa el adsorbato y AB representa el complejo adsorbato-adsorbente. La metodología para el cálculo de la energía de interacción de complejo adsorbato-adsorbente en SIESTA se encuentra descrita en la Figura 11 [79].

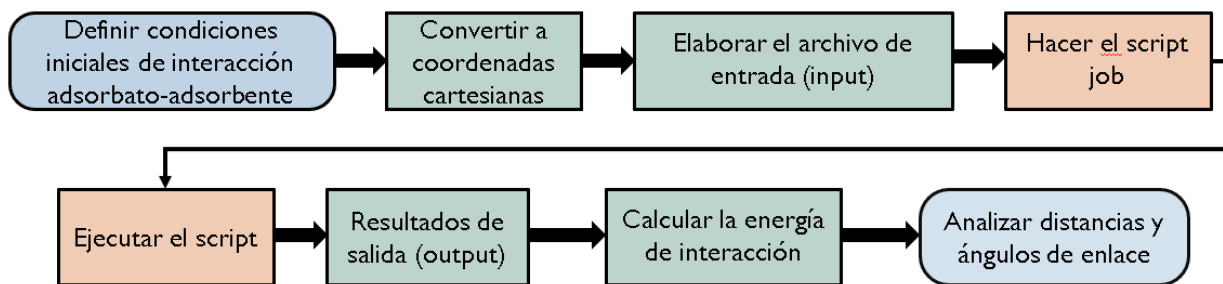


Figura 11. Metodología de cálculo de la energía de interacción en SIESTA.

6.7. Disposición de los residuos generados

Los residuos generados durante el desarrollo de este proyecto fueron dispuestos con base en el Reglamento de Seguridad y Medio Ambiente vigente de la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL

7. RESULTADOS Y DISCUSIONES

7.1 Síntesis y caracterización de ligantes imidazol

Se realizó la síntesis de los ligantes HBr₃Im, HBrIm, HBrClIm y HCl₂meIm, los cuales fueron caracterizados mediante RMN de ¹H y ¹³C, espectrometría de masas y espectroscopia de infrarrojo (FTIR). Los resultados obtenidos de estos estudios fueron congruentes con los reportados en la literatura [75,80], comprobando la síntesis exitosa de los ligantes de estudio (Tabla 5).

Tabla 5. Caracterización de los ligantes orgánicos.

Ligante	Producto (g)/ Rendimiento	Espectrometría de masa <i>m/z</i>	FT-IR (cm ⁻¹)		*NMR (ppm)	
					¹ H	¹³ C
HBr ₃ Im	34.7 80 %	Calculada: 302.77681 Experimental: 302.77161	2964.7	N-H	3.4 (a, NH)	116.5 aromáticos
			628.47	C-Br		
			1600.2	N-C		
HBrIm	8.2 69 %	Calculada: 146.95579 Experimental: 146.95540	2852.7	N-H	7.2 (s, CH) 7.6 (s, CH) 12.4 (a, NH)	115.5 (CH) 118 (CH) 138 (C-Br)
			617.94	C-Br		
			2910.1	C-H		
			1623.2	N-C		
HBrClIm	3.75 65%	Calculada: 180.91681 Experimental: 180.91 651	2954.7	N-H	7.75 (s, C-H) 13.2 (a, NH)	98 (CH), 122 (C-Br), 138 (C-Cl)
			622.37	C-Br		
			668.02	C-Cl		
			1637.3	N-C		
HCl ₂ meIm	5.4 60%	Calculada: 150.98298 Experimental: 150.98261	2954.6	N-H	2.3 (s, CH ₃) 12.9 (a, NH)	14.4 (CH ₃), 143.5 aromáticos
			722.02	C-Cl		
			2910.1	C-H		
			1625.3	N-C		
dClIm	8.4 75%	Calculada: 135.95680 Experimental: 135.95539	2951.7	N-H	7.64 (s, C-H) 13.0 (a, NH)	136.2 (CH), 128 (C-Cl)
			658.41	C-Cl		
			1620.2	N-C		

* ¹H 500 MHz, DMSO-d₆, ¹³C 125 MHz, DMSO-d₆.

7.2 Síntesis y caracterización de las ZIF

7.2.1 Condiciones de síntesis de las estructuras zeolíticas de imidazol

En la reacción del ligante tribromado (HBr_3Im) con la sal $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ en ausencia de base, se obtuvo un material sólido mayoritariamente amorfo. Se evaluó la estabilidad de este producto en una solución acuosa por 24 h, obteniéndose una solución naranja y un sólido café (Figura 12). Este producto se analizó por cromatografía en capa fina, donde el factor de retención fue igual a la materia prima, es decir, no hubo formación de una ZIF. La presencia de tres átomos de bromo en el anillo aromático de imidazol no solo desactiva el anillo aromático del imidazol, sino al ser átomos electroattractores, también debilitan el enlace Zn-N. Esto indica que la reacción química se desplaza a los reactivos, lo que demuestra que este material no es termodinámicamente estable [81].

El ion formiato es una base débil que favorece el equilibrio para la liberación del protón del anillo de imidazol. Sin embargo, esta base también puede comportarse como un ligante de coordinación compitiendo con el imidazol y desfavoreciendo la formación de la ZIF. En este contexto, se ha reportado que una disminución de la base puede favorecer el equilibrio de la liberación del protón [77]. No obstante, el uso de la base NaCHO_2 en la síntesis con el ligante HBr_3Im no favoreció la formación de un material sólido o se obtuvo una cantidad despreciable de sólido.



Figura 12. Descomposición de los compuestos sintetizados con HBr_3Im .

En las reacciones para la síntesis de la ZIF con el ligante HBrIm se obtuvo un sólido blanco. El ligante HBrIm solo contiene un átomo de bromo, por lo que anillo aromático está más activado en comparación con el ligante HBr_3Im . Sin embargo, los ligantes imidazol monohalogenados son sustancias con carácter básico lo cual disminuye su capacidad de perder su protón y formar el enlace nitrógeno-zinc [82]. Los resultados del análisis de difracción de rayos X de estos compuestos mostraron mezclas de material amorfo y cristalino en todos los casos, lo cual demuestra que incluso la adición de una base (NaCHO_2) no favorece la formación de una ZIF.

En la síntesis para la formación de una ZIF con el ligante HCl_2melm y la sal $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ en ausencia de base se obtuvo un sólido café con un área superficial de $73.8 \text{ m}^2/\text{g}$. Posteriormente, la adición de la base (NaCHO_2) en la síntesis de reacción no favoreció la formación de un sólido. Se realizó la síntesis con el ligante HCl_2melm pero utilizando la sal $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en presencia de una base. Sin embargo, condujo a la formación de un sólido mayoritariamente amorfo o con un arreglo cristalino a corto alcance. El tamaño del cristal y el área superficial están asociados con los efectos del contraion de la sal en la solución. Se ha reportado que la variación del contraion en las sales de zinc es un parámetro notable para la formación de la ZIF, ya que mayor grado de disociación del contraion de la sal en la solución se obtienen cristales de menor tamaño y mayores áreas

superficiales específicas, siendo la sal $Zn(C_2H_3O_2)_2$ la que tiene mayor grado de disociación del contraión, favoreciendo la formación de la ZIF [83]. En la síntesis de ZIF-8 utilizando la sal de $Zn(C_2H_3O_2)_2$ se ha reportado que iones Zn^{2+} disueltos en metanol interactuaron fuertemente con los iones $C_2H_3O_2^-$ lo cual favorece una nucleación lenta en la formación de los cristales en comparación con la sal $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ [84].

En la síntesis de la ZIF con el ligante HBrClIm se formaron compuestos cristalinos bajo todas las condiciones de reacción mostradas en la Tabla 6. Estos resultados sugieren que el ligante HBrClIm es químicamente más reactivo en comparación con los ligantes HBr_3Im , $HBrIm$ y HCl_2mIm . La síntesis de la ZIF con el ligante HBrClIm en presencia de una base y con el uso de la sal $Zn(C_2H_3O_2)_2$, presentó una mayor área superficial específica en comparación con los productos obtenidos a las otras condiciones de síntesis. Este compuesto se nombró ZIF-71(ClBr).

Tabla 6. Resultados de síntesis de reacción para la formación de una ZIF con el ligante HBrClIm.

Reacción	Ligante	Resultado	PXRD	Fisisorción de nitrógeno		
				As(m ² /g)	Vol. total de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (nm)
1		Polvo blanco	Cristalino	559	0.30	2.19
2	HBrClIm	Polvo blanco	Cristalino	769	0.41	2.73
3		Polvo blanco	Cristalino	555	0.32	2.32

El metanol ha sido ampliamente utilizado como disolvente en la síntesis de MOF, debido a la débil interacción que tiene con éstos, lo cual se refleja en la fácil remoción del solvente en comparación con otros disolventes orgánicos polares [83]. Sin embargo, Howarth y colaboradores (2017) mostraron que un proceso de intercambio de solvente con bajos puntos de ebullición puede incrementar el área superficial y porosidad del material debido a una adecuada evacuación de las moléculas de solvente [34]. Por lo

tanto, con el propósito de mejorar las características texturales de la ZIF-71(CIBr), se efectuó el proceso de intercambio de solvente seguido de una activación térmica a una temperatura mayor a la temperatura de ebullición y vacío, utilizando los siguientes disolventes: hexano, acetona y diclorometano.

En la Figura 13 se observa que el tipo de solvente utilizado para la activación de la ZIF-71(CIBr) tiene un efecto en el área superficial, ya que al utilizar diclorometano (P.E. 40 °C) con un punto de ebullición más bajo que la acetona (P.E. 56 °C) y el hexano (P.E. 68 °C) e incluso del metanol (P.E. 65 °C), que es el disolvente de la reacción, se tiene una mayor área superficial específica (969 m²/g). Es decir, se logró una eliminación más eficiente del solvente con el intercambio con diclorometano, mejorando la porosidad de la ZIF durante el proceso de activación. A este compuesto se le denominó ZIF-71(CIBr)-SE (SE, solvent exchange). El uso de solventes con menor punto de ebullición evita el colapso de la estructura cristalina de los armazones organometálicos durante el proceso de activación térmica, lo cual ocurre por la tensión superficial y las fuerzas capilares en la transformación de la fase líquida a vapor de las moléculas de disolvente alojadas en los poros de los MOF [85].

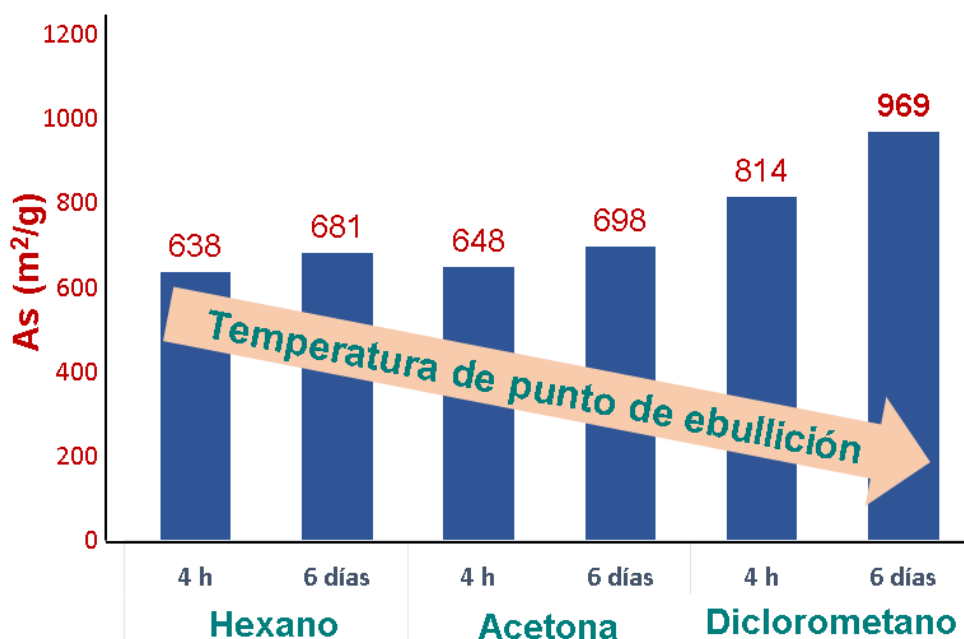


Figura 13. Efecto de intercambio del solvente y del tiempo de exposición en el área superficial específica de la ZIF-71(CIBr)-SE.

Adicionalmente, también se analizó el efecto del tiempo de contacto durante el proceso de intercambio del solvente. Se observó que después de 6 días de mantener el MOF sumergido en el solvente de intercambio, realizando lavados cada 24 h, se obtuvieron mayores áreas superficiales, en comparación a solo 4 h. Este procedimiento permite la difusión de las moléculas del nuevo solvente en los poros del material logrando un mayor intercambio del metanol [85]. El efecto del intercambio de solvente y del tiempo de contacto también se vio reflejado en el volumen total de poro con la misma tendencia que en el área superficial, es decir el volumen total de poro aumentó con el intercambio de un solvente de menor punto de ebullición (diclorometano) en un periodo de 6 días (Figura 14).

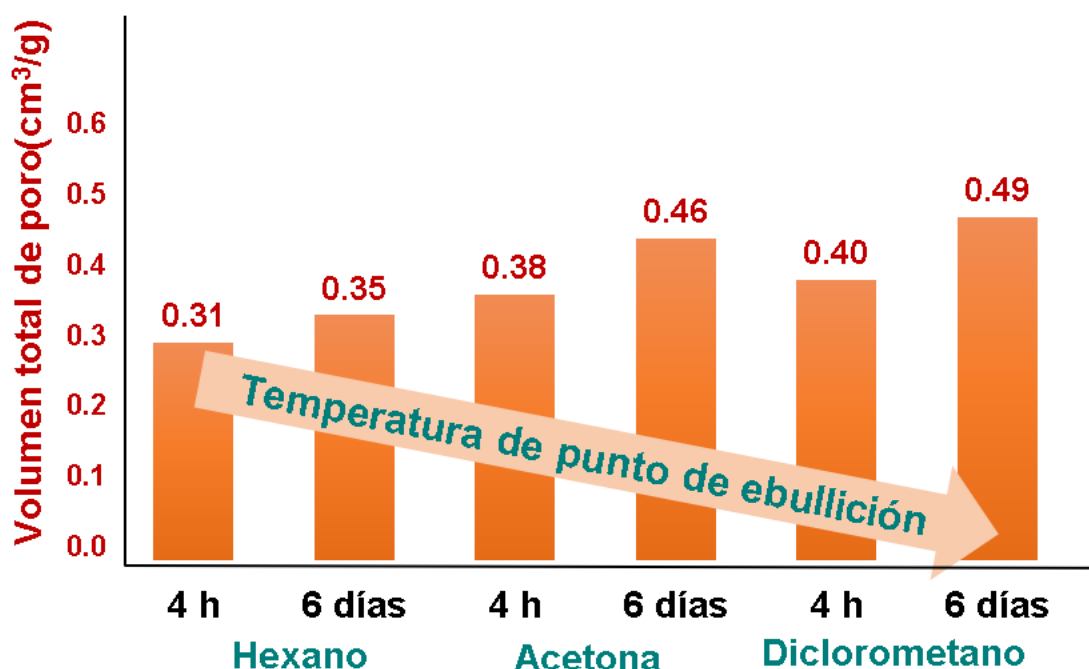


Figura 14. Efecto de intercambio del solvente y del tiempo de exposición en el volumen total de poro de la ZIF-71(ClBr)-SE.

Con base al análisis anterior, se seleccionó a la ZIF-71(ClBr)-SE para realizar las pruebas de adsorción de butanol. A continuación, se presenta la caracterización de esta

nueva estructura zeolítica de imidazol y algunas características de comparación con sus análogos (ZIF-8 y ZIF-71).

7.2.2 Difracción de rayos X de la ZIF-71(CIBr)-SE

La Figura 15 muestra los patrones de difracción de rayos X de la ZIF-71 (material de referencia), ZIF-71(CIBr) y de la ZIF-71(CIBr)-SE, muestra activada en el proceso de intercambio de solvente con diclorometano. El patrón de rayos X de polvos simulado de la ZIF-71 se generó a partir del archivo CIF utilizando el software CrystalDiffract® 6 (CrystalMaker Software Ltd., Oxford, Inglaterra). En el difractograma del ZIF-71(CIBr) se observan picos de difracción bien definidos demostrando la formación de una estructura cristalina a largo alcance. Los picos primarios de difracción característicos de la ZIF-71(CIBr) a 2θ se observan en $\approx 4.4^\circ$, 6.2° y 7.5° , los cuales coinciden correctamente con los planos (001), (002) y (112), respectivamente de la ZIF-71 [86]. Para confirmar esta suposición, se llevó a cabo el ajuste Le Bail del patrón de rayos X de polvo de la ZIF-71(CIBr) utilizando el programa FULLPROF [87]. La comparación de los patrones de difracción de la ZIF-71(CIBr) y ZIF-71(CIBr)-SE indican que la estructura cristalina no cambia significativamente por el proceso de intercambio de solvente; y no se detectaron picos adicionales en el patrón de rayos X. De tal manera que, la ZIF-71(CIBr) y ZIF-71(CIBr)-SE presentan estructuras RHO basada en la topología de la zeolita, donde la

jaula más grande tiene 48 vértices y 26 caras, compuesta por 6 octágonos, 8 hexágonos y 12 cuadrados (Figura 16).

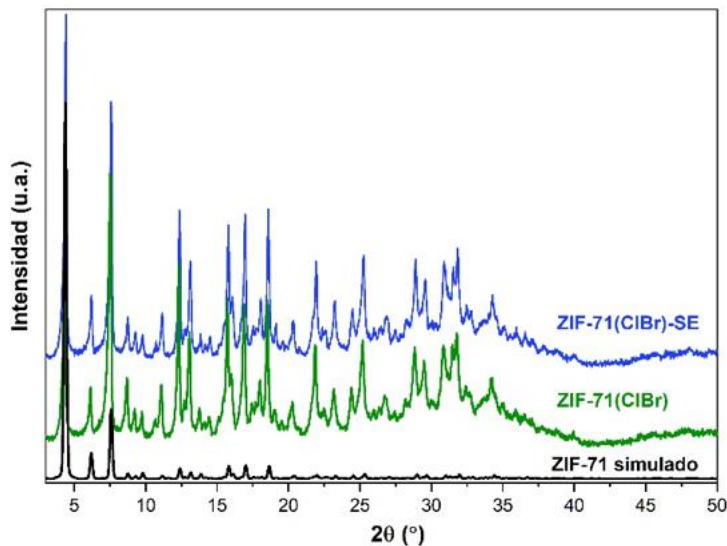


Figura 15. Difractograma de rayos X del ZIF-71(ClBr) y ZIF-71(ClBr)-SE activada por intercambio con diclorometano. El patrón de Rayos X teórico de la ZIF-71 se muestra con fines comparativos.

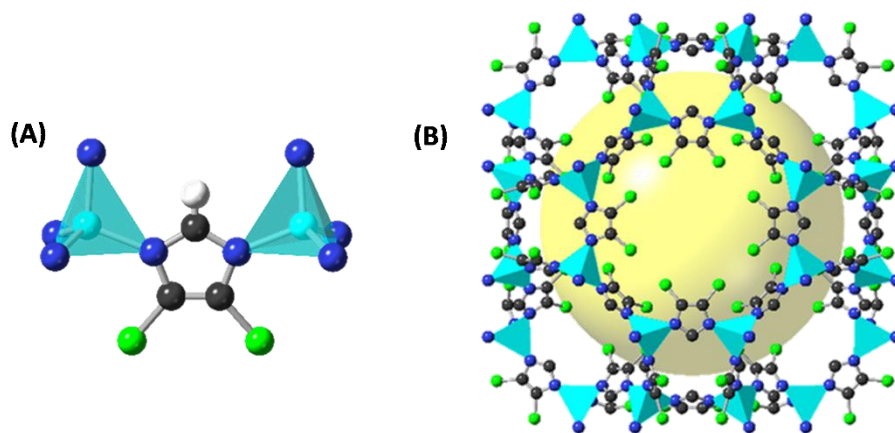


Figura 16. Estructura cristalina de la ZIF-71. (A) la unidad básica en el que dos unidades tetraédricas de ZnN₄ están conectadas al ligante puente dclm, (B) representación estructural de la ZIF-71 a lo largo de la dirección [86]. Todos los átomos de H en (B) se han omitido para mayor claridad (los colores de los átomos: H, blanco; C, negro; N, azul; Cl, verde; Zn, cian; la esfera amarilla indica el espacio libre en la ZIF). Elaboración propia.

7.2.3 Espectrofotometría en el infrarrojo

El espectro FTIR de las ZIF-71(ClBr) y ZIF-71(ClBr)-SE mostraron bandas de absorción similares (Figura 17). Las dos bandas observadas a 661 y 628 cm^{-1} corresponden a un anillo de imidazol disustituido en las posiciones 4 y 5 de la estructura del ligante HBrClIm. La banda de absorción de estiramiento C–N aparece en 1035 cm^{-1} . Las bandas en la región de 1194-1225 cm^{-1} del espectro IR están asociadas con la flexión en el plano del anillo de imidazolato [41]. A 663 cm^{-1} se observa una banda de absorción que corresponde a la deformación del anillo de imidazol fuera del plano. Las vibraciones de Cl y Br aparecen en la región de baja energía ($< 500 \text{ cm}^{-1}$), por lo que no es posible visualizarlas en el espectro de IR [88].

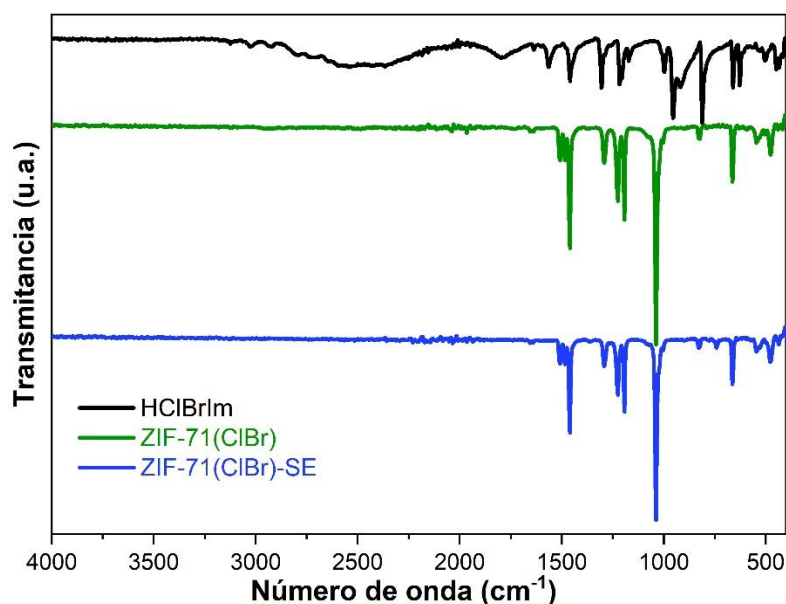


Figura 17. Espectros FT-IR del ligante sintetizado HBrClIm, ZIF-71(ClBr) y ZIF-71(ClBr)-SE activado.

7.2.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

La Figura 18 muestra los espectros XPS obtenidos para las ZIF-71(ClBr) y ZIF-71(ClBr)-SE. En el espectro de baja resolución se pueden reconocer señales relacionadas con C y N de unidades de imidazolato; aquellas con los sustituyentes Cl y Br en el ligante

orgánico; así como los cationes Zn en los MOF (Figura 18a). Asimismo, en los espectros C1s de alta resolución se identifican seis picos a 282.8/282.9 eV, 284.5 eV, 285.0 eV, 286.4/286.7 eV, 282.0/282.2 eV y 290.1/291.0 eV atribuidos a fotoelectrones emitidos desde C en C-C/C=C, C-Br, C-Cl, C-N, C-NH y N=C-NH, respectivamente (Figura 18b) [89]. Además, los espectros de N1s muestran tres picos asociados con N en C-N, N-H y Zn-N a 397.9/398.0 eV, 399.0 eV y 400.3/400.4 eV (Figura 18c). Además, los picos en los espectros de Cl2p y Br3d indican la adecuada sustitución de protones en las unidades de imidazol por aniones Cl y Br del ligando orgánico; así como la unión de cationes Zn(II) a unidades de 4-bromo-5-cloroimidazol. Estas características son consistentes con las señales observadas en el Zn2p a 1020.9 eV y 1043.9/1044.0 eV, que corresponde a emisiones desde los estados Zn2p3/2 y Zn2p1/2, con un acoplamiento espín-órbita de 23.1 eV [90,91]. Esta evidencia experimental apunta a la obtención de una estructura MOF congruente con la esperada para el ZIF-71.

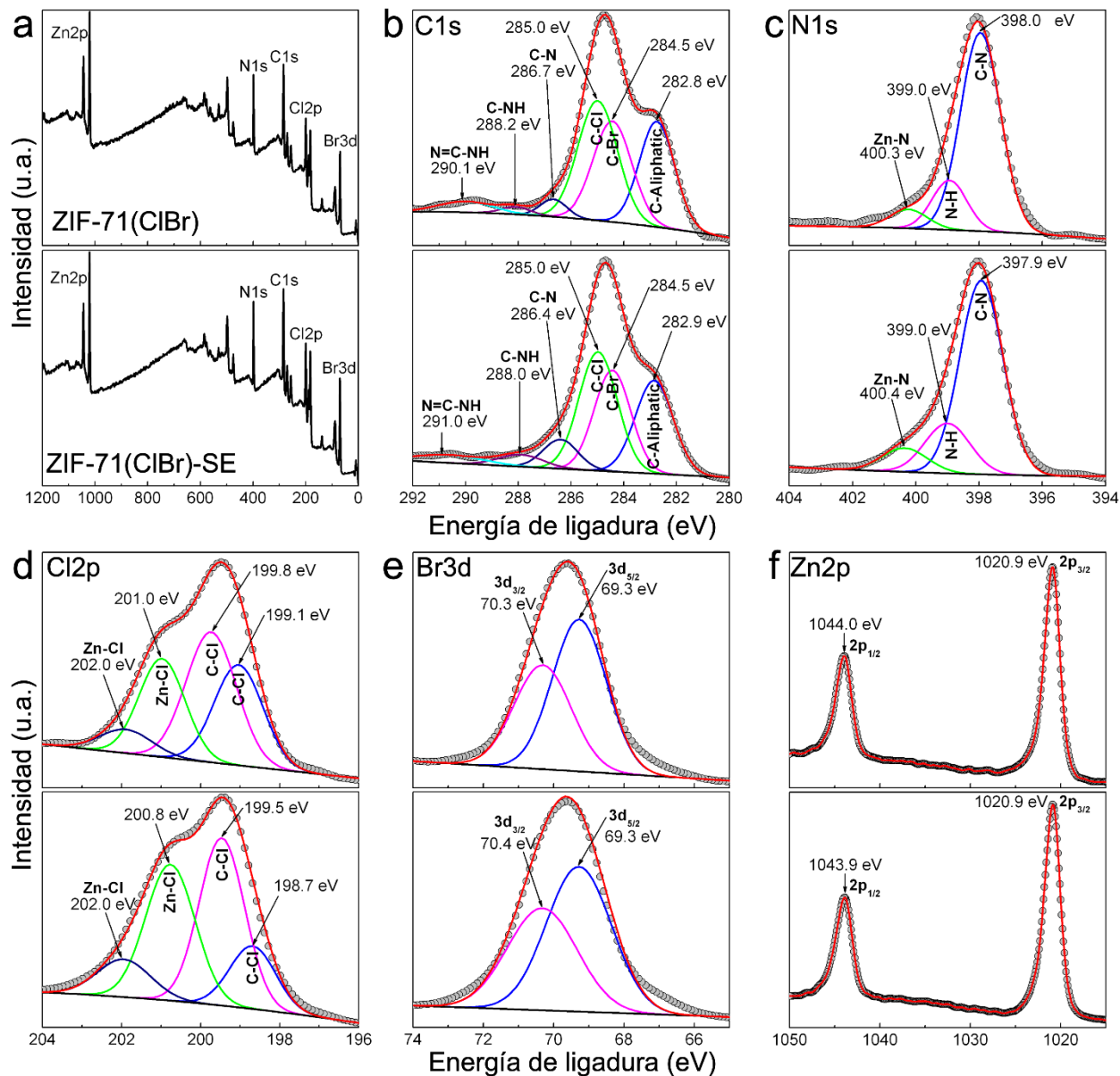


Figura 18. Espectros XPS registrados para la ZIF-71(ClBr) (arriba) y ZIF-71(ClBr)-SE (abajo), que incluyen las siguientes medidas: (a) espectro de baja resolución; (b) C1 de alta resolución; (c) N1 de alta resolución; (d) Cl2p de alta resolución; (e) Br3d de alta resolución; y (f) Zn2p de alta resolución.

7.2.5 Análisis por microscopía electrónica de transmisión

La Figura 19 muestra el resultado del análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Se observan partículas de tamaño uniforme, con una morfología regular poligonal sin la presencia de poros interplanares con un tamaño promedio de partícula de 115 nm.

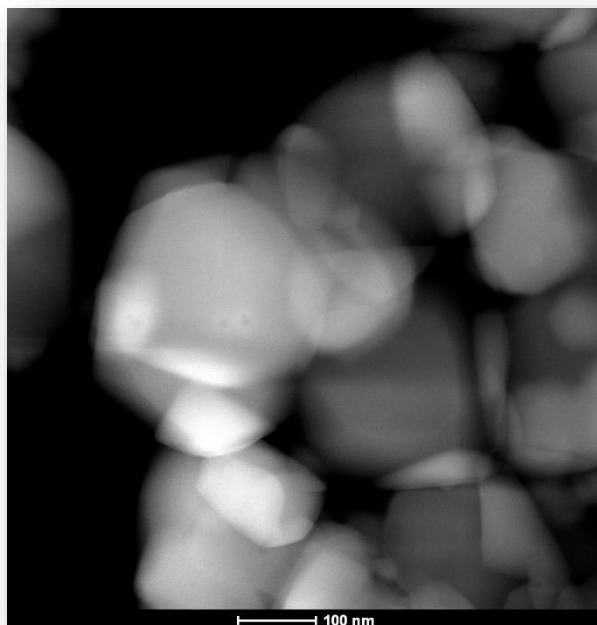


Figura 19. Análisis por microscopía electrónica de transmisión TEM de la ZIF-71(ClBr)-SE.

7.2.6 Propiedades texturales

Se realizaron experimentos de fisisorción de nitrógeno para los materiales ZIF-71(ClBr) y ZIF-71(ClBr)-SE para obtener información sobre la porosidad de estos materiales (Figura 20). De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, las isotermas son tipo I, que comúnmente se observan en sólidos microporosos. El área superficial se calculó mediante el método clásico de Brunauer-Emmett-Teller (BET) aplicando los criterios de consistencia de Rouquerol para la selección de rango lineal [92]. Las áreas BET (A_{BET}) de la ZIF-71(ClBr) y ZIF-71(ClBr)-SE resultaron ser de 769 y 969 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectivamente. A partir de los datos de la isoterma y mediante el método no lineal-DFT se calculó la distribución del tamaño de poro para la ZIF-71(ClBr)-SE obteniendo un valor 15.4 Å,

similar al valor reportado en la literatura para la ZIF-71 (Figura 21) [71]. No se observó histéresis en las isotermas lo cual también confirma la ausencia de huecos interplanares como se mostró en la imagen del análisis de TEM [83].

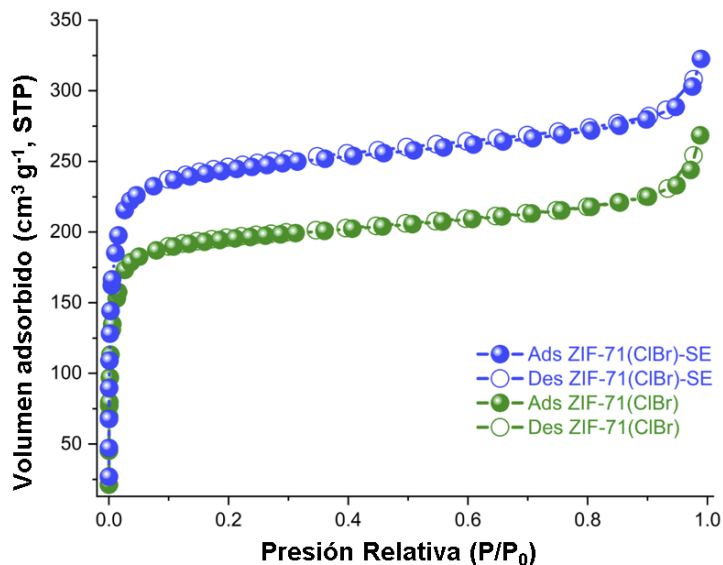


Figura 20. Isotermas de adsorción de nitrógeno para la ZIF-71(CIBr) y ZIF-71(CIBr)-SE.

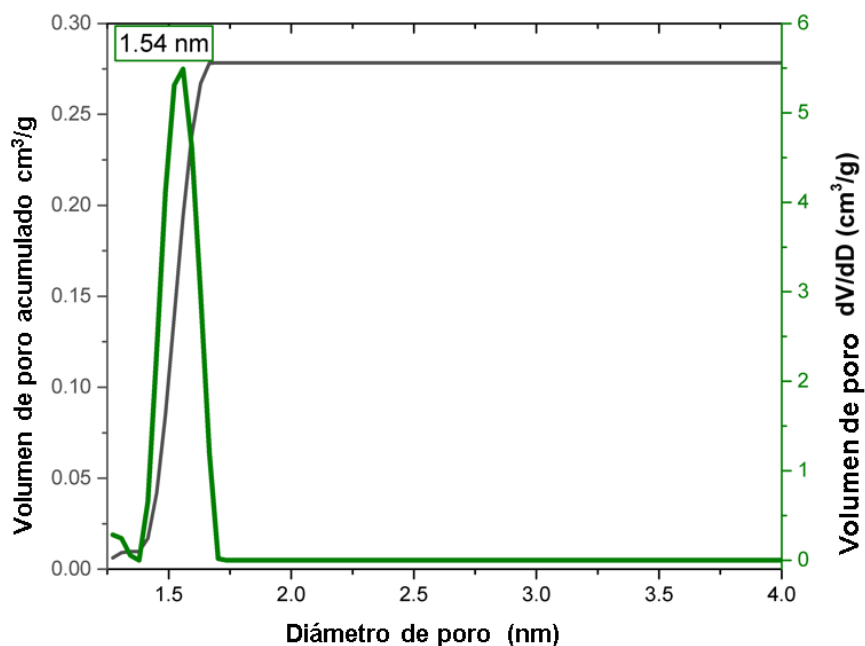


Figura 11. Distribución de tamaño de poro usando método no lineal-DFT para ZIF-71(CIBr)-SE.

7.2.7 Hidrofobicidad

Se realizó un análisis estático del ángulo de contacto con agua para caracterizar el comportamiento hidrofóbico de las ZIF-71(ClBr) y ZIF-71(ClBr)-SE (Figura 22). Estos materiales presentaron superficies externas hidrófobas, con un ángulo de contacto con el agua (θ_w) de 126 y 130.30, respectivamente, lo que indica una baja afinidad hacia el agua. Actualmente existen pocos reportes en la literatura con datos del ángulo de contacto con agua de ZIF, específicamente como polvo. Se han reportado valores de θ_w de 97° [93] y 108° [94] para compuestos derivados de la ZIF-8 y ZIF-71, respectivamente. Los altos valores del ángulo de contacto con agua demuestran que la sustitución atómica de Cl por un átomo de Br en el ligante dicloroimidazol (dclm) mejora el comportamiento hidrofóbico de la ZIF-71. El grado de hidrofobicidad se puede correlacionar con la disminución de la energía superficial de los grupos que interactúan (C-Br<C-Cl<C-H) y su distribución superficial.

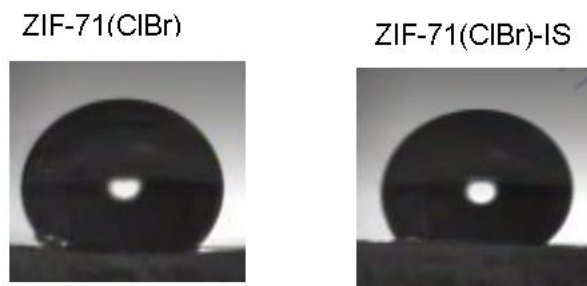


Figura 12. Análisis estático del ángulo de contacto con agua de la ZIF-71(ClBr) y ZIF-71(ClBr)-SE.

7.3 Adsorción de butanol en la ZIF-71(ClBr)-SE

7.3.1 Soluciones individuales

En la Figura 23 se muestran las capacidades de adsorción de las ZIF-71(ClBr)-SE, ZIF-71 y ZIF-8 (Basolite Z1200) en la adsorción de acetona, butanol y etanol en soluciones

individuales. Inicialmente, la comparación de los valores de las capacidades de adsorción de los tres materiales probados mostró que la ZIF-8 presentó la mayor capacidad de adsorción de los tres adsorbatos, en comparación con las ZIF-71(ClBr)-SE y ZIF-71. Esto puede deberse a la mayor área superficial específica de la ZIF-8 en comparación a las otras ZIF como se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Datos de fisisorción de nitrógeno de adsorbentes evaluados en la purificación de biobutanol.

Adsorbente	Topología	As(m ² /g)	Apertura de poro (Å)	Distribución de tamaño de poro (Å)
ZIF-71(ClBr)-SE	RHO	969	Sin datos	15.6
ZIF-71	RHO	1050	5.1	15.6
*ZIF-8	SOD	~1350	3.4	11.6

*Producto comercial

La ZIF-71(ClBr)-SE presentó una mayor capacidad de adsorción de acetona con respecto a butanol y etanol, con la siguiente tendencia acetona>butanol>etanol. La capacidad de adsorción de acetona y butanol fue 1.29 y 1.78 veces mayor con respecto a etanol, respectivamente. Por otra parte, la ZIF-71 mostró la siguiente tendencia de adsorción butanol>acetona>etanol, presentando una mayor capacidad de adsorción de butanol en 1.07 veces con respecto a la acetona y 2.77 veces sobre el etanol. Finalmente, la ZIF-8 mostró la misma tendencia de adsorción que la ZIF-71(ClBr)-SE, teniendo una mayor capacidad de adsorción de acetona en 1.34 veces que el butanol y 1.81 veces más que el etanol.

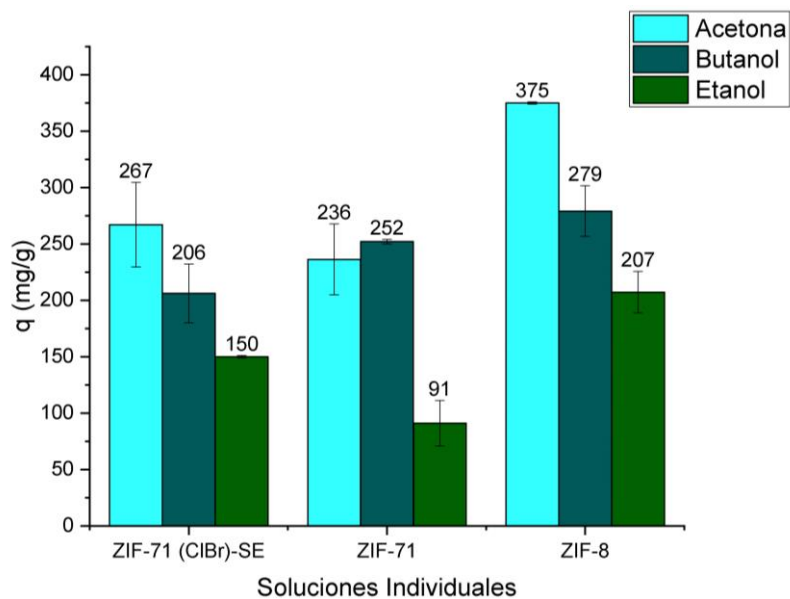


Figura 13. Capacidades de adsorción de muestras individuales de acetona, butanol y etanol en ZIF-8, ZIF-71 y ZIF-71(ClBr)-SE, condiciones: dosis de adsorbente 20 g/L, $C_0=4.0$ g/g, $T=25$ °C.

La afinidad de la ZIF-71 por el butanol en comparación con la acetona y el etanol, fue consistente con trabajos reportados en la literatura, basados en el carácter hidrofóbico del material adsorbente y de los solventes [71, 95]. No obstante, se esperaba que la ZIF-71(ClBr)-SE pudiera mostrar un comportamiento similar que su análogo (ZIF-71) presentando una mayor afinidad por el butanol y no por la acetona, debido al incremento del carácter hidrofóbico. Esto se atribuyó a la inclusión de un átomo de Br en sustitución por un Cl en el ligante imidazol. Sin embargo, los resultados muestran que la modificación al ligante imidazol alteró otras características texturales del MOF, como el volumen de poro, la apertura del poro, entre otras, que influyeron en el desempeño de la capacidad de adsorción de la ZIF-71(ClBr)-SE.

Por otra parte, la comparación del desempeño de la ZIF-71(ClBr)-SE con otros materiales reportados en la literatura, se realizó a través del uso de la línea de operación obtenida

a las condiciones experimentales de dosis de adsorbente de 20 g/L, concentración inicial de 4.0 g/L, y temperatura de 25 °C. En este sentido, se comparó con el valor reportado en la literatura de la capacidad de adsorción de la ZIF-71 [71], obteniendo capacidades de 55.81 mg/g para el etanol y 69.75 mg/g para la acetona y el butanol. De tal manera que, la ZIF-71(CIBr)-SE mostró 2.95, 4.77 y 2.68 veces mayor capacidad de adsorción de butanol, acetona y etanol, respectivamente, en comparación con lo reportado por Shi *et al.* (2021) para la ZIF-71 bajo las mismas condiciones de operación.

7.3.2 Mezcla Ternaria ABE

Los resultados de las capacidades de adsorción de las ZIF-71(CIBr)-SE, ZIF-71 y ZIF-8 en una mezcla ternaria de acetona, butanol y etanol se presentan en la Figura 24. Las pruebas de adsorción en la mezcla ternaria se realizaron bajo las mismas condiciones de operación que las muestras individuales. La concentración inicial para los tres adsorbatos fue la misma ($C_0=4$ g/L), a diferencia de la relación de las concentraciones observadas en un caldo de fermentación real de la mezcla ABE (3:6:1). Esto con el propósito de analizar la selectividad de los materiales adsorbentes con base a la misma cantidad de masa en la mezcla. Los resultados mostraron que las ZIF-71 y ZIF-8 tienen mayor afinidad hacia el butanol con respecto a la acetona y etanol en una mezcla sintética ABE con concentraciones iguales. Estos resultados son similares a los reportados en la literatura, confirmando el carácter hidrofóbico de estas dos ZIF. Es decir, la afinidad por el adsorbato disminuye con el aumento de la polaridad [96,97].

En el caso de la ZIF-8, la capacidad de adsorción de butanol sobre la acetona fue de 1.38 veces mayor, mientras que con el etanol fue de hasta 6.32 veces. La ZIF-71 mostró una mayor capacidad de adsorción de butanol sobre la acetona de 1.47 y de 4.7 veces con respecto al etanol. La ZIF-71(CIBr)-SE presentó la misma capacidad de adsorción para la acetona y el butanol (177 mg/g), mientras que la capacidad de adsorción del etanol fue 4.13 veces menor que el butanol y la acetona.

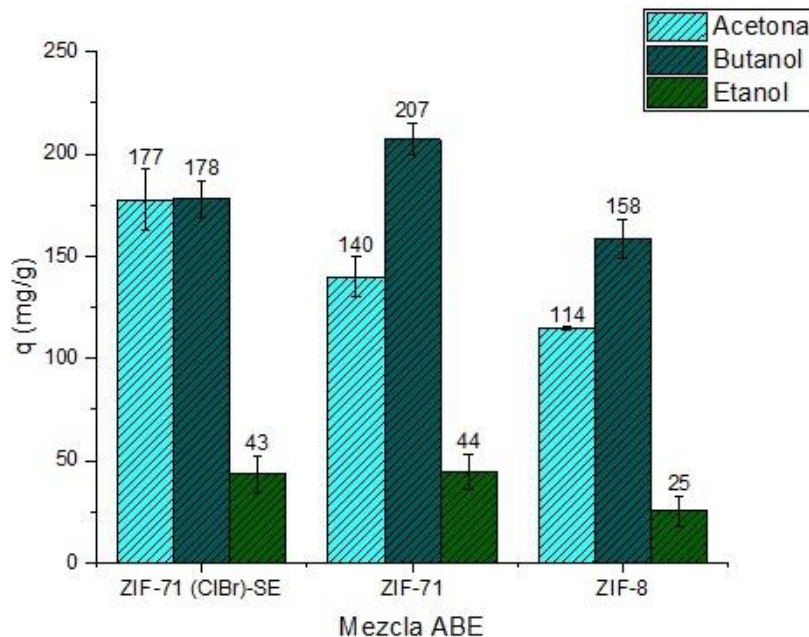


Figura 24. Capacidades de adsorción de mezcla ternaria de acetona, butanol y etanol en ZIF-8, ZIF-71 y ZIF-71(CIBr)-SE, condiciones: dosis de adsorbente 20 g/L, $C_0 = 4.0$ g/g $T = 25$ °C.

Adicionalmente, la comparación de los tres materiales evaluados mostró que, la ZIF-71 presenta la mayor capacidad de adsorción de butanol en la mezcla ternaria y la mejor selectividad de butanol sobre la acetona (1.43) en comparación con la ZIF-8. Para la selectividad del butanol sobre el etanol, las tres ZIF evaluadas mostraron una capacidad de adsorción de etanol muy baja (<44 mg/g), lo que indicó que las ZIF hidrofóbicas no son selectivas hacia etanol, de acuerdo con lo esperado debido a la alta polaridad del etanol en comparación con la acetona y el butanol. Sin embargo, la ZIF-8 presentó la mejor selectividad hacia la acetona y el etanol como se muestra en la Figura 25.

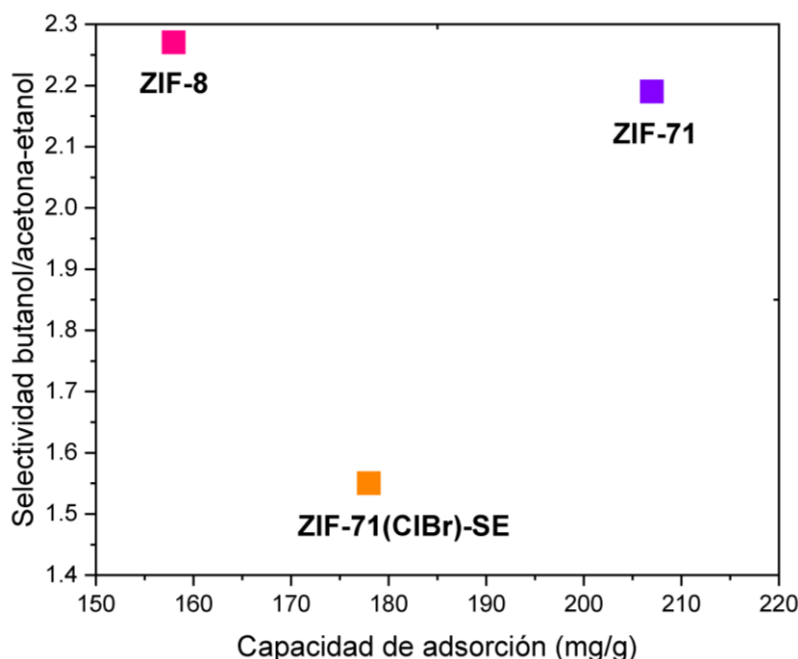


Figura 25. Selectividad de butanol/acetona-etanol en función de la capacidad de adsorción de la ZIF-71(ClBr)-SE, ZIF-71 y ZIF-8. (Adsorción de la mezcla ternaria ABE en solución acuosa diluida a 25 °C).

El ZIF-71 tiene una menor área superficial específica que la ZIF-8 (Tabla 7), sin embargo, tiene un mayor carácter hidrofóbico, por lo que presentó una mayor afinidad hacia el butanol y se obtuvo una mayor capacidad de adsorción de este adsorbato en comparación con las otras ZIF evaluadas. La ZIF-8 presentó una menor capacidad de adsorción de butanol en comparación que las otras ZIF. Se ha reportado en la literatura que la ZIF-8 presenta una estructura SOD, con una menor apertura de poro (3.4 Å) en comparación al diámetro cinético de butanol (5 Å). No obstante, se ha demostrado que esta ZIF no presenta una estructura rígida sino flexible, que permite la adsorción del butanol [95]. Esta flexibilidad del ZIF-8 se presenta debido a la rotación en el enlace N-Zn-N, la cual no se observa en la estructura de la ZIF-71 debido a los átomos halogenados en las posiciones 4 y 5 del anillo. Esta rigidez pudiera estar también ocurriendo en la estructura análoga de la ZIF-71 (ClBr)-SE [98].

Al igual que los resultados obtenidos en los experimentos de adsorción en soluciones individuales para la ZIF-71(ClBr)-SE, los datos de adsorción en la mezcla ternaria no fueron los esperados con el incremento de la hidrofobicidad. La ZIF-71(ClBr)-SE

presentó una afinidad inusual hacia la acetona en comparación con el butanol que es el adsorbato más hidrofóbico (menos polar). La sustitución de átomo de Cl por uno de Br incrementó la hidrofobicidad en la ZIF-71(ClBr)-SE como se esperaba, sin embargo, es posible que esta inclusión generara una disminución de la apertura de poro ($< 5.1 \text{ \AA}$), debido al efecto estérico del átomo de bromo en una estructura poco flexible, (Figura 26) [99]. Adicionalmente, la ZIF-71(ClBr)-SE mostró la menor área superficial específica comparada con las ZIF-71 y ZIF-8 (Tabla 7).

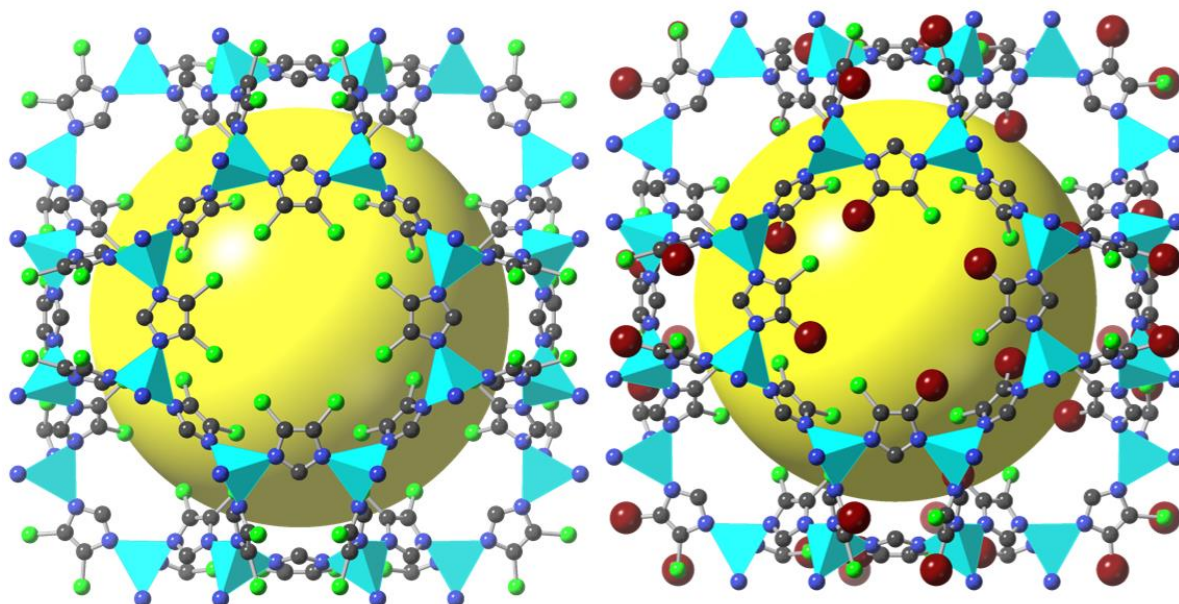


Figura 26. Representación de la (A) estructura cristalina de ZIF-71, a lo largo de la dirección [86]. (B) Representación esquemática de la estructura cristalina de ZIF-71(ClBr) basada en la ZIF-71. Todos los átomos de H se han omitido para mayor claridad (colores de los átomos: C, negro; N, azul; Cl, verde; Br, rojo; Zn poliédro, cian; la esfera amarilla indica el espacio libre en la ZIF).

7.4 Simulación Molecular

El ZIF-71(ClBr)-SE es un MOF isoestructural con el ZIF-71 cuya estructura cristalina ya ha sido reportada [86]. Por lo tanto, se tomó como base la estructura del ZIF-71 (Figura 27) y se optimizó el fragmento que corresponde al ion Zn^{2+} unido a cuatro ligantes 4,5-dicloroimidazol a través del átomo de N que corresponde a la unidad repetitiva. Se variaron parámetros geométricos iniciales para definir distintas estructuras de partida y después de los correspondientes cálculos de minimización de la energía se llegó a estructuras optimizadas. En la Tabla 8 se presentan los resultados obtenidos en términos de sus energías y parámetros geométricos de equilibrio. El uso de un corte de malla de 350 eV junto con el pseudopotencial Troller-Martin generó una estructura optimizada con un porcentaje de error menor al 5% en las longitudes de enlace y los ángulos con respecto a los datos experimentales reportados a partir del análisis cristalográfico ZIF 71.

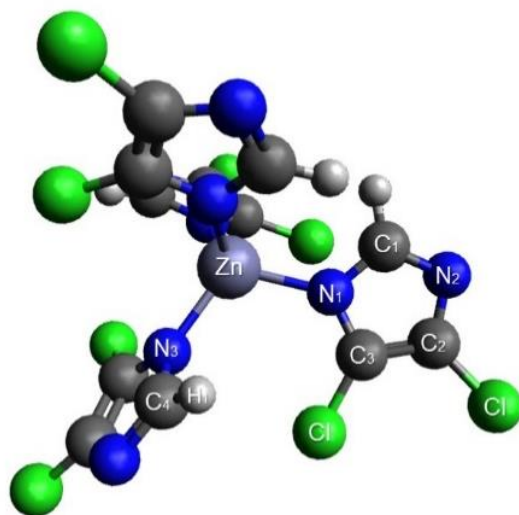


Figura 27. Optimización de la geometría de la ZIF-71.

Tabla 8. Condiciones de cálculo de la optimización de la ZIF-71 y longitudes de enlaces y ángulos de las geometrías optimizadas.

Simulación	Energía de corte	Pseudo-potenciales	Energía (eV)	Geometría					
				Longitud (Å)			Ángulo (°)		
				Zn-N	C-Cl	N-C(Cl)	N-Zn-N	C-N(Zn)-C	N-C-Cl
1	250			No converge					
2			-9450.43	2.04	1.71	1.36	110.15	103.33	124.28
3.003	350		-9450.59	2.03	1.71	1.36	110.03	104.40	124.30
4.004			-9450.43	2.04	1.71	1.36	110.08	103.40	124.23
Datos experimentales ZIF-71				1.97	1.70	1.36	107.95	103.24	120.28

Con los parámetros obtenidos se optimizó la estructura de la ZIF-71(ClBr)-SE. Los resultados de las longitudes de enlace y los ángulos de la geometría optimizada se encuentran en la Tabla 9 en donde se observa una diferencia menor al 2% en las longitudes de enlace y ángulos con respecto a los de la ZIF-71, por lo que podríamos inferir que la estructura cristalina de la ZIF-71(ClBr)-SE es similar a la ZIF-71 (Figura 28).

Tabla 9. Resultado de longitudes de enlace y ángulos de de la optimización de ZIF-71(ClBr)-SE.

MOF	Energía Potencial (eV)	Geometría									
		Longitud (Å)						Angulo (°)			
		Zn-N ₁	C ₂ -Br	C ₃ -Cl	C ₂ -C ₃	C ₃ -N ₁	C ₂ -N ₂	N ₁ -Zn-N ₃	C ₁ -N ₁ (Zn)-C ₃	N ₁ -C ₃ -Cl	Diedro
ZIF-71	-9450.5876	2.03	NA	1.71	1.43	1.36	1.35	110.03	104.40	124.30	114.00
ZIF-71(ClBr)	-9220.0821	2.02	1.86	1.71	1.43	1.36	1.35	109.42	103.43	123.98	117.00

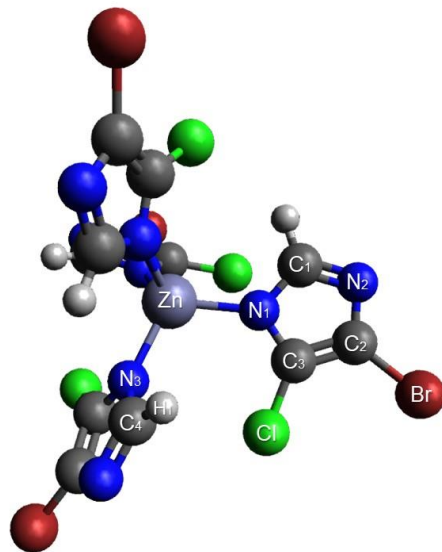


Figura 28. Geometría optimizada del fragmento $\text{Zn}(\text{BrCIm})_4$ de la ZIF-71(ClBr)-SE.

Para el cálculo de la energía de interacción del sistema adsorbato-adsorbente, entre la ZIF-71(ClBr)-SE y el butanol, se colocó la molécula de alcohol orientada hacia uno de los ligantes imidazol en dirección a los carbonos C_3 y C_2 que tienen unidos los grupos halógenos a una distancia de 4 Å, de acuerdo a los resultados previamente reportados por el grupo de Jiang y colaboradores [72]. La orientación de la molécula de butanol hacia el ligante imidazol se realizó de dos maneras, a través del grupo alquilo (1) y el grupo hidroxilo (2), construyendo ambas estructuras de entrada con la misma distancia inicial entre el butanol y el ZIF-71(ClBr)-SE. Los resultados obtenidos muestran que existe una mayor energía de interacción entre el ZIF-71(ClBr)-SE y butanol cuando el grupo hidroxilo se encuentra frente al anillo de imidazol (13.34 kcal/mol) debido a que existe una interacción del H del hidroxilo con el nitrógeno del imidazol (Tabla 10). Adicionalmente se observa una interacción entre el hidrógeno (H_1) del C_4 del anillo de imidazol adyacente con el oxígeno del alcohol provocando una reducción del ángulo diedro y causando una deformación en la estructura optimizada del fragmento del MOF aislado (Figura 29b). Para la molécula de butanol orientada a través del grupo alquilo, no se observan cambios significativos en la estructura optimizada del imidazol (Figura 29a) y la energía de interacción fue de 5.36 kcal/mol (Tabla 10). Se realizaron los mismos

cálculos con la ZIF-71 con el butanol y se observó el mismo comportamiento dependiente de la orientación del alcohol.

Tabla 10. Resultados de los cálculos de las energías de interacción de la ZIF-71(ClBr) - SE con butanol.

Condiciones Iniciales del adsorbente	Energía de interacción Kcal/mol	Geometría										
		Longitud (Å)						Angulo °				Angulo diedro
		Zn-N ₁	AlcoholC-C ₃ (Br)	AlcoholC-C ₂ (Cl)	H ₁ -C _{alcohol}	AlcoholC-N ₂	(OH)H-N ₂	N ₃ -Zn-N ₁	C ₁ -N ₁ (Zn)-C ₂	N ₁ -C ₂ -Cl		
Grupo alquilo hacia el imidazol	-5.36	2.02	3.85	3.62	3.51	4.63	NA	111	103.3	124.3	105.5	
Grupo hidróxilo hacia el imidazol	-13.34	2.02	3.34	3.21	2.08	3.64	2.70	108.50	103.50	123.30	71.00	

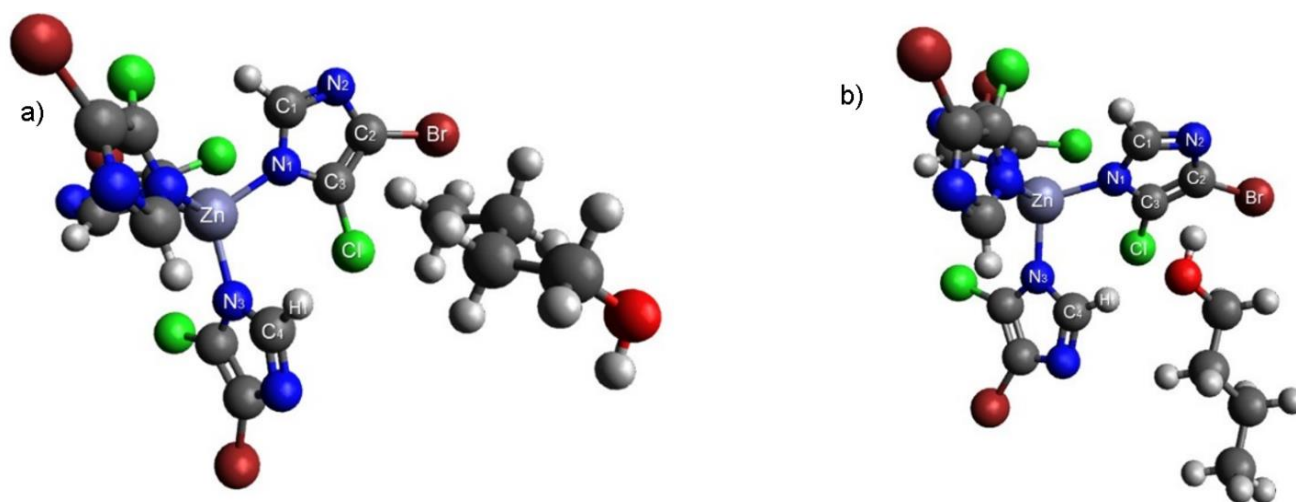


Figura 29. Sistema ZIF-71(ClBr)-SE con butanol a) interacción del grupo alquilo hacia anillo de imidazol, b) interacción del grupo hidroxilo hacia anillo de imidazol.

Se realizó el cálculo de las cargas parciales de los átomos para ambos sistemas de estudio a través del método de análisis de población atómica de Hirshfeld. Los resultados obtenidos de las cargas parciales para el sistema con la orientación del hidróxido del alcohol hacia el ligante imidazol junto con las distancias entre los átomos H₁-O(OH) y (OH)H-N₂ son 2.08 Å y 2.69 Å confirman interacciones de enlaces puente de hidrógeno, los cuales son los responsables de la deformación de la estructura optimizada antes de la interacción como se observa en la Figura 30.

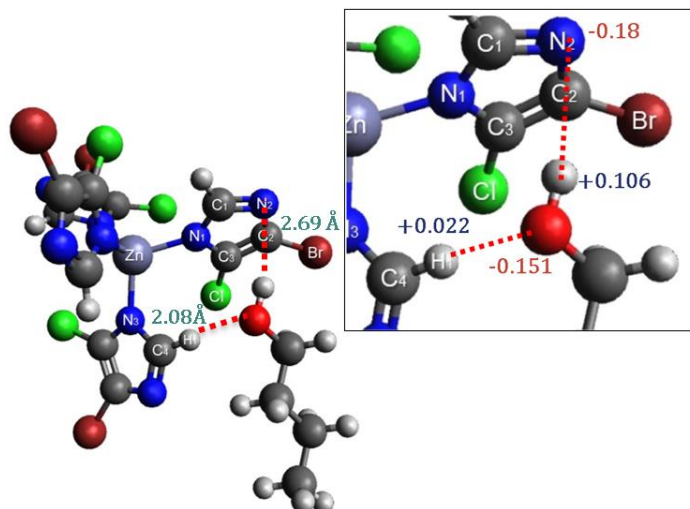


Figura 30. Sistema ZIF-71(ClBr)-SE con butanol, distancias y cargas parciales de los átomos con enlaces puente de hidrógeno.

Empleando las cargas parciales calculadas en el sistema con la orientación del grupo alquilo del alcohol hacia el ligante imidazol se determinaron las cargas parciales del fragmento ZIF-71 (ClBr) (+0.048 e) y del butanol (-0.048 e), lo que implica que la ZIF dona densidad de carga y que el alcohol recibió esa densidad de carga, es decir hubo una retrodonación lo cual contribuye a la interacción del enlace entre el ligante y el alcohol. Las cargas positivas de los halógenos indican su comportamiento donador de densidad electrónica hacia al anillo de imidazol y específicamente el grupo metilo orientado al anillo de imidazol y específicamente el grupo metilo orientado al anillo recibe esa densidad electrónica como se observa en la Figura 31.

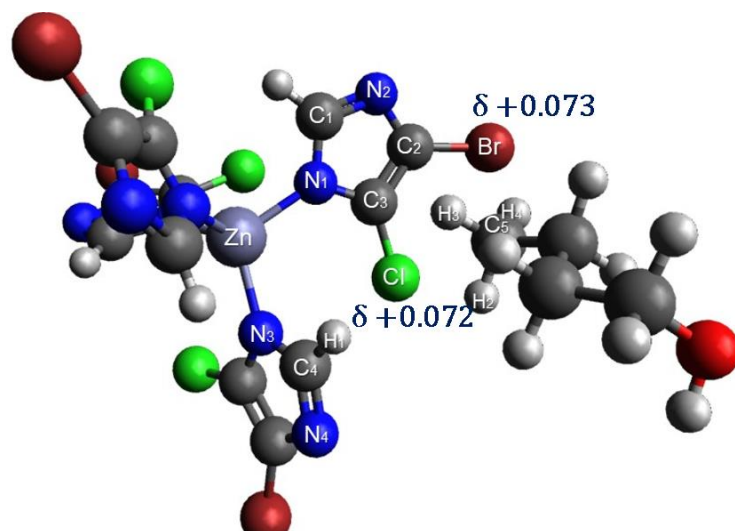


Figura 31. Sistema ZIF-71(ClBr)-SE con butanol, distancias y cargas parciales de los átomos con enlaces puente de hidrógeno.

Los valores presentados de la energía de interacción se realizaron a través de un bloque de construcción molecular tetracoordinado $Zn(BrClIm)_4$ y una molécula de alcohol con movilidad permitida. Sin embargo, el desplazamiento de los átomos que la conforman es limitada debido al costo energético que implican dentro de ésta, por lo que no sería factible la magnitud de la deformación observada de la estructura cuando el alcohol interacciona a través de su grupo hidroxilo. Por lo tanto, se sugiere que el mecanismo de adsorción ocurre mediante la interacción del grupo alquilo de la molécula de alcohol hacia el anillo de imidazol, presentando una retrodonación del MOF hacia el butanol con una energía de adsorción de 22.44 kJ/mol correspondiente a un proceso de fisorción.

De la misma forma se procedió para realizar los cálculos correspondientes de las energías de interacción entre el bloque de construcción molecular tetracoordinado $Zn(BrClIm)$ con la molécula de acetona y con el etanol. La energía de interacción para la acetona fue de 22.24 kJ/mol, mayor a la obtenida con el etanol que fue 18.07 kJ/mol, pero más comparable con la obtenida para el butanol.

8. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se evaluaron 4 ligantes orgánicos para la síntesis de una estructura zeolítica de imidazol. De acuerdo con el análisis XRD y de fisisorción de nitrógeno, solamente el material ZIF-71(ClBr), obtenido de la síntesis con el ligante orgánico HCIBrIm y la sal metálica de acetato de zinc en presencia de la base NaCHO₂ en metanol, presentó una estructura cristalina con la mayor área superficial (769 m²/g).

Se llevó a cabo un intercambio de solvente en el material ZIF-71(ClBr) a fin de mejorar sus características fisicoquímicas. El solvente diclorometano generó la mayor área superficial específica y volumen de poro en comparación con los solventes hexano y acetona. Esto fue debido a una eliminación más eficiente del solvente de menor punto de ebullición en el proceso de activación. El incremento del tiempo de contacto en el intercambio del solvente (6 días) favoreció la difusión de las moléculas del nuevo solvente en los poros del material, permitiendo un mayor intercambio del metanol. El análisis de ángulo de contacto en agua del material con el intercambio de solvente ZIF-71(ClBr)-SE mostró un incremento en la hidrofobicidad en comparación de su análogo ZIF-71 debido a la sustitución de un átomo de cloro por un átomo de bromo.

Las pruebas de adsorción en soluciones individuales mostraron una mayor capacidad de adsorción de acetona>butanol>etanol. Los resultados de los experimentos de adsorción en la mezcla ternaria mostraron que la ZIF-71(ClBr)-SE presentó la misma capacidad de adsorción para acetona y el butanol. Estos resultados podrían estar relacionados a las características de la ZIF-71(ClBr)-SE, una menor área superficial específica que su análogo la ZIF-71, una posible disminución de la apertura de poro (< 5.1 Å) debido al efecto estérico del átomo de bromo y una estructura poco flexible.

Los cálculos de simulación molecular mostraron que la adsorción de butanol se localiza en el anillo de imidazol, preferentemente cerca de los carbonos que contienen los halógenos. A partir del cálculos de los valores de las cargas parciales de los átomos del sistema y las distancias de enlace, se propone que el mecanismo de adsorción es a través de la interacción del grupo alquilo de la molécula de alcohol hacia el anillo de imidazol que los mantiene unido a través de una retrodonación del MOF hacia el butanol

con una energía de adsorción calculada de 22.44 kJ/mol que correspondería a un proceso de fisisorción.

De esta manera, la ZIF-71 modificada con la inclusión de bromo incrementó su carácter hidrofóbico. Sin embargo, fue selectiva hacia el acetona sobre el butanol y etanol presente en una mezcla ABE

9. REFERENCIAS

- [1] L. Weisleder, S. Goerlitz, and Goetz, "Bio-butanol downstream processing : regeneration of adsorbents and selective exclusion of fermentation by-products," *Adsorption*, vol. 24, no. 1, pp. 95–104, 2018, doi: 10.1007/s10450-017-9918-x.
- [2] K. Kühne, L. Sanchez, J. Roth, C. Tornel, and I. Gerasimchuk, "Mas allá de los combustibles fósiles : Transición fiscal en México," 2019.
- [3] Naciones Unidas, "Cambio climático - Desarrollo Sostenible," 2015. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/climate-change-2/> (accessed Mar. 20, 2019).
- [4] K. Bartholdy, "BP Statistical Review of World Energy," 2019. doi: 10.1111/j.1468-0351.1993.tb00076.x.
- [5] R. Heede and N. Oreskes, "Potential emissions of CO₂ and methane from proved reserves of fossil fuels: An alternative analysis," *Global Environmental Change*, vol. 36, pp. 12–20, 2016, doi: 10.1016/j.gloenvcha.2015.10.005.
- [6] E. Environ, "Environmental Science Air as the renewable carbon source of the future : an overview of CO₂ capture from the atmosphere †," vol. 2, pp. 7833–7853, 2012, doi: 10.1039/c2ee21586a.
- [7] R. K. Rathour, V. Ahuja, R. K. Bhatia, and A. K. Bhatt, "Biobutanol: New era of biofuels," *International Journal of Energy Research*, vol. 42, no. 15, pp. 4532–4545, 2018, doi: 10.1002/er.4180.
- [8] H. A. Alalwan, A. H. Alminshid, and H. A. S. Aljaafari, "Promising evolution of biofuel generations. Subject review," *Renewable Energy Focus*, vol. 28, no. 00, pp. 127–139, 2019, doi: 10.1016/j.ref.2018.12.006.
- [9] N. S. Mat Aron, K. S. Khoo, K. W. Chew, P. L. Show, W. H. Chen, and T. H. P. Nguyen, "Sustainability of the four generations of biofuels – A review," *International Journal of Energy Research*, vol. 44, no. 12, pp. 9266–9282, 2020, doi: 10.1002/er.5557.
- [10] S. Behera, R. Singh, R. Arora, N. K. Sharma, M. Shukla, and S. Kumar, "Scope of Algae as Third Generation Biofuels," *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, vol. 2, pp. 1–13, 2015, doi:

10.3389/fbioe.2014.00090.

- [11] S. Puricelli, G. Cardellini, S. Casadei, D. Faedo, A. E. M. van den Oever, and M. Grosso, "A review on biofuels for light-duty vehicles in Europe," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 137, p. 110398, 2021, doi: 10.1016/j.rser.2020.110398.
- [12] R. C. O. B. Delgado, A. S. Araujo, and V. J. Fernandes, "Properties of Brazilian gasoline mixed with hydrated ethanol for flex-fuel technology," *Fuel Processing Technology*, vol. 88, no. 4, pp. 365–368, 2007, doi: 10.1016/j.fuproc.2006.10.010.
- [13] M. N. A. M. Yusoff, N. W. M. Zulkifli, B. M. Masum, and H. H. Masjuki, "Feasibility of bioethanol and biobutanol as transportation fuel in spark-ignition engine: A review," *RSC Advances*, vol. 5, no. 121, pp. 100184–100211, 2015, doi: 10.1039/c5ra12735a.
- [14] A. Pugazhendhi, T. Mathimani, S. Varjani, and Rene, "Biobutanol as a promising liquid fuel for the future - recent updates and perspectives," *Fuel*, vol. 253, pp. 637–646, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.04.139.
- [15] K. R. Szulczyk, "Which is a better transportation fuel—butanol or ethanol?," *Int J Energy Environ*, vol. 1, no. 3, pp. 501–512, 2010.
- [16] M. Obergruber and Hönig, "Physicochemical properties of biobutanol as an advanced biofuel," *Materials*, vol. 14, no. 4, pp. 1–21, 2021, doi: 10.3390/ma14040914.
- [17] D. E. Ramey, "Butanol: The Other Alternative Fuel," *Agricultural Biofuels: Technology, Sustainability and Profitability*, vol. 85, p. 137, 2007.
- [18] P. Dürre, "Biobutanol: An attractive biofuel," *Biotechnology Journal*, vol. 2, pp. 1525–1534, 2007, doi: 10.1002/biot.200700168.
- [19] P. H. Pfromm, V. Amanor-Boadu, R. Nelson, P. Vadlani, and R. Madl, "Bio-butanol vs. bio-ethanol: A technical and economic assessment for corn and switchgrass fermented by yeast or *Clostridium acetobutylicum*," *Biomass and Bioenergy*, vol. 34, pp. 515–524, 2010, doi: 10.1016/j.biombioe.2009.12.017.
- [20] I. Patraşcu, C. S. Bîdea, and A. A. Kiss, "Eco-efficient butanol separation in the ABE fermentation process," *Separation and Purification Technology*, vol. 177, pp. 49–61, 2017, doi: 10.1016/j.seppur.2016.12.008.

- [21] D. Kushwaha, N. Srivastava, I. Mishra, S. N. Upadhyay, and P. K. Mishra, "Recent trends in biobutanol production," *Reviews in Chemical Engineering*, vol. 35, no. 4, pp. 475–504, 2019, doi: 10.1515/revce-2017-0041.
- [22] H. J. Huang, S. Ramaswamy, and Y. Liu, "Separation and purification of biobutanol during bioconversion of biomass," *Separation and Purification Technology*, vol. 132, pp. 513–540, 2014, doi: 10.1016/j.seppur.2014.06.013.
- [23] W. Kaminski, E. Tomczak, and A. Gorak, "Biobutanol - Production and Purification Methods," *Ecological Chemistry and Engineering S*, vol. 18, no. 1, pp. 31–37, 2011.
- [24] N. Q. Æ. S. Hughes and Æ. I. S. M. Æ. M. A. Cotta, "Energy-efficient recovery of butanol from model solutions and fermentation broth by adsorption," pp. 215–222, 2005, doi: 10.1007/s00449-005-0402-8.
- [25] A. Kujawska, J. Kujawski, M. Bryjak, and W. Kujawski, "ABE fermentation products recovery methods - A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 48, pp. 648–661, 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.04.028.
- [26] V. García, J. Pääkkilä, H. Ojamo, E. Muurinen, and R. L. Keiski, "Challenges in biobutanol production: How to improve the efficiency?," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 2, pp. 964–980, 2011, doi: 10.1016/j.rser.2010.11.008.
- [27] C. Xue, J. Zhao, F. Bai, and S. T. Yang, "Butanol production in acetone-butanol-ethanol fermentation with in situ product recovery by adsorption," *Bioresource Technology*, vol. 219, pp. 158–168, 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2016.07.111.
- [28] X. Lin, J. Wu, and H. Ying, "Adsorption of butanol from aqueous solution onto a new type of macroporous adsorption resin: Studies of adsorption isotherms and kinetics simulation," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 87, no. 7, pp. 924–931, 2012, doi: 10.1002/jctb.3701.
- [29] F. Raganati, A. Procentese, G. Olivieri, M. E. Russo, P. Salatino, and A. Marzocchella, "Bio-butanol recovery by adsorption/desorption processes," *Separation and Purification Technology*, vol. 235, no. September 2019, p. 116145, 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2019.116145.
- [30] J. Cousinsaintremi, S. Rémy, and F. M. D. Duerinck, Tim, "Biobutanol separation with the metal-

- organic framework ZIF-8," *ChemSusChem*, vol. 4, no. 8, pp. 1074–1077, 2011, doi: 10.1002/cssc.201100261.
- [31] N. S. Alsaari, K. M. M. Katubi, F. M. Alzahrani, S. M. Siddeeg, and M. A. Tahoon, "The application of nanomaterials for the electrochemical detection of antibiotics: A review," *Micromachines*, vol. 12, no. 3, 2021, doi: 10.3390/mi12030308.
- [32] N. Stock and S. Biswas, "Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites," *Chemical Reviews*, vol. 112, no. 2, pp. 933–969, 2012, doi: 10.1021/cr200304e.
- [33] G. T. Glover, *Gas adsorption in metal-organic frameworks*. 2018.
- [34] A. J. Howarth, A. W. Peters, N. A. Vermeulen, T. C. Wang, J. T. Hupp, and O. K. Farha, "Best practices for the synthesis, activation, and characterization of metal–organic frameworks," *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 1, pp. 26–39, 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b02626.
- [35] H. Kim, H. J. Cho, H. Narayanan, S. Schiffres, O. M. Yaghi, and E. N. Wang, "Characterization of Adsorption Enthalpy of Novel Water-Stable Zeolites and Metal-Organic Frameworks," *Scientific Reports*, vol. 6, no. November 2015, pp. 1–8, 2016, doi: 10.1038/srep19097.
- [36] B. Chen, Z. Yang, Y. Zhu, and Y. Xia, "Zeolitic imidazolate framework materials: Recent progress in synthesis and applications," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 40, pp. 16811–16831, 2014, doi: 10.1039/c4ta02984d.
- [37] Y. Lee, M. Jang, H. Cho, H. Kwon, S. Kim, and W. Ahn, "ZIF-8 : A comparison of synthesis methods," *Chemical Engineering Journal*, vol. 271, pp. 276–280, 2015, doi: 10.1016/j.cej.2015.02.094.
- [38] K. S. Park *et al.*, "Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks," *Pnas*, vol. 103, no. 27, pp. 10186–10191, 2006, doi: 10.1073/pnas.0602439103.
- [39] C. Ying-Bo, L. Lin-Fei, Z. Feng-Xiao, and Z. Yu-Feng, "Structural evolution of zeolitic imidazolate framework-8(ZIF-8)," *Journal of American Chemical Society*, vol. 132, pp. 18030–18033, 2010, doi: 10.3969/j.issn.1671-024x.2016.05.001.
- [40] C. Duan *et al.*, "Water-based routes for synthesis of metal-organic frameworks: A review," *Science China Materials*, vol. 63, no. 5, pp. 667–685, 2020, doi: 10.1007/s40843-019-1264-x.
- [41] M. Jian, B. Liu, H. Liu, and X. Zhang, "Water-based synthesis of zeolitic imidazolate framework-8

- with high morphology level at room temperature,” *RSC Advances*, vol. 5, no. 60, pp. 48433–48441, 2015, doi: 10.1039/c5ra04033g.
- [42] K. Burke, “Perspective on density functional theory,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 136, no. 15, 2012, doi: 10.1063/1.4704546.
- [43] M. E. Tucceri, “Capítulo II.1 Introducción teórica II.1.1. Cálculos mecanocuánticos,” pp. 81–104, 2003.
- [44] W. Morris *et al.*, “A combined experimental-computational investigation of carbon dioxide capture in a series of isorecticular zeolitic imidazolate frameworks,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 32, pp. 11006–11008, 2010, doi: 10.1021/ja104035j.
- [45] D. Fairén-Jiménez, “Claves de la simulación molecular para el estudio de procesos de adsorción en estructuras metal-orgánicas,” *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, vol. 106, no. 3, pp. 183–190, 2010.
- [46] J. G. Nguyen and S. M. Cohen, “Moisture-resistant and superhydrophobic metal-organic frameworks obtained via postsynthetic modification,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 13, pp. 4560–4561, 2010, doi: 10.1021/ja100900c.
- [47] A. Valles, L. Rosales, L. Serrato, and L. Farías, “Métodos y usos de la química computacional,” *Revista Científica de la Universidad Autónoma de Coahuila*, vol. 6, no. 11, pp. 16–21, 2014.
- [48] D. Rappoport, N. R. M. Crawford, F. Furche, and K. Burke, “Approximate Density Functionals: Which Should I Choose?,” *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, 2011, doi: 10.1002/9781119951438.eibc0380.
- [49] F. Jensen, “Introduction to Computational Chemistry.” p. 629, 2017.
- [50] A. Tomberg, “Gaussian 09W Tutorial.” pp. 1–34.
- [51] F. Jensen, “Atomic orbital basis sets,” *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, vol. 3, no. 3, pp. 273–295, 2013, doi: 10.1002/wcms.1123.
- [52] K. F. Garrity, J. W. Bennett, K. M. Rabe, and D. Vanderbilt, “Pseudopotentials for high-throughput DFT calculations,” *Computational Materials Science*, vol. 81, pp. 446–452, 2014, doi: 10.1016/j.commatsci.2013.08.053.

- [53] E. Artacho, J. D. Gale, R. M. Martin, D. Sánchez-portal, and J. M. Soler, "Siesta User Guide," pp. 1–168, 2018.
- [54] N. Abdehagh, F. H. Tezel, and J. Thibault, "Separation techniques in butanol production: Challenges and developments," *Biomass and Bioenergy*, vol. 60, pp. 222–246, 2014, doi: 10.1016/j.biombioe.2013.10.003.
- [55] D. R. Nielsen and K. J. Prather, "In situ product recovery of n-butanol using polymeric resins," *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 102, no. 3, pp. 811–821, 2009, doi: 10.1002/bit.22109.
- [56] J. Thibault, N. Abdehagh, and F. H. Tezel, "Adsorbent screening for biobutanol separation by adsorption : kinetics , isotherms and competitive effect of other compounds," *Adsorption*, vol. 19, pp. 1263–1272, 2013, doi: 10.1007/s10450-013-9566-8.
- [57] N. Abdehagh, P. Gurnani, Á. Adsorption, and Á. D. Á. Activated, "Adsorptive separation and recovery of biobutanol from ABE model solutions," *Adsorption*, vol. 21, pp. 185–194, 2015, doi: 10.1007/s10450-015-9661-0.
- [58] M. Pakzati, H. Abedini, T. Hamoule, and A. Shariati, "Equilibrium and dynamic investigation of butanol adsorption from acetone–butanol–ethanol (ABE) model solution using a vine shoot based activated carbon," *Adsorption*, vol. 27, no. 8, pp. 1279–1290, 2021, doi: 10.1007/s10450-021-00345-5.
- [59] N. B. Milestone and D. M. Bibby, "Adsorption of Alcohols From Aqueous Solution By Zsm-5.," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Chemical Technology*, vol. 34 A, no. 2, pp. 73–79, 1984, doi: 10.1002/jctb.5040340205.
- [60] A. Oudshoorn, L. A. M. Van Der Wielen, and A. J. J. Straathof, "Desorption of butanol from zeolite material," *Biochemical Engineering Journal*, vol. 67, pp. 167–172, 2012, doi: 10.1016/j.bej.2012.06.014.
- [61] V. Saravanan, D. A. Waijers, M. Ziari, and M. A. Noordermeer, "Recovery of 1-butanol from aqueous solutions using zeolite ZSM-5 with a high Si/Al ratio; suitability of a column process for industrial applications," *Biochemical Engineering Journal*, vol. 49, no. 1, pp. 33–39, 2010, doi: 10.1016/j.bej.2009.11.008.
- [62] C. Gao, J. Wu, Q. Shi, H. Ying, and J. Dong, "Adsorption breakthrough behavior of 1-butanol from

- an ABE model solution with high-silica zeolite: Comparison with zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8),” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 243, pp. 119–129, 2017, doi: 10.1016/j.micromeso.2017.02.009.
- [63] M. H. Eom, W. Kim, J. Lee, J. H. Cho, and Seung, “Modeling of a biobutanol adsorption process for designing an extractive fermentor,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 52, no. 2, pp. 603–611, 2013, doi: 10.1021/ie301249z.
- [64] F. Raganati, A. Procentese, G. Olivieri, M. E. Russo, P. Salatino, and A. Marzocchella, “Bio-butanol separation by adsorption on various materials: Assessment of isotherms and effects of other ABE-fermentation compounds,” *Separation and Purification Technology*, vol. 191, no. September 2017, pp. 328–339, 2018, doi: 10.1016/j.seppur.2017.09.059.
- [65] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, “The chemistry and applications of metal-organic frameworks,” *Science*, vol. 341, no. 6149, 2013, doi: 10.1126/science.1230444.
- [66] F. Gándara, “Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades,” *An. Quim. Real Sociedad Española de Química*, vol. 108, no. 3, pp. 190–196, 2012.
- [67] B. Chen, Z. Yang, Y. Zhu, and Y. Xia, “Zeolitic imidazolate framework materials: Recent progress in synthesis and applications,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 40, pp. 16811–16831, 2014, doi: 10.1039/c4ta02984d.
- [68] J. C. Saint Remi, G. Baron, and J. Denayer, “Adsorptive separations for the recovery and purification of biobutanol,” *Adsorption*, vol. 18, no. 5–6, pp. 367–373, 2012, doi: 10.1007/s10450-012-9415-1.
- [69] C. Gao, Q. Shi, and J. Dong, “Adsorptive separation performance of 1-butanol onto typical hydrophobic zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs),” *CrystEngComm*, vol. 18, no. 21, pp. 3842–3849, 2016, doi: 10.1039/c6ce00249h.
- [70] K. Zhang *et al.*, “Alcohol and water adsorption in zeolitic imidazolate frameworks,” *Chemical Communications*, vol. 49, no. 31, pp. 3245–3247, 2013, doi: 10.1039/c3cc39116g.
- [71] J. Wang, J. Wu, B. Zheng, J. Wang, Q. Shi, and J. Dong, “Adsorptive separation of butanol, acetone and ethanol in zeolite imidazolate frameworks with desirable pore apertures,” *Chemical Engineering Science*, vol. 248, p. 117251, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.ces.2021.117251.
- [72] K. Zhang, L. Zhang, and J. Jiang, “Adsorption of C1-C4 alcohols in zeolitic imidazolate framework-8:

- Effects of force fields, atomic charges and framework flexibility," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 48, pp. 25628–25635, 2013, doi: 10.1021/jp409869c.
- [73] K. Zhang, A. Nalaparaju, Y. Chen, and J. Jiang, "Biofuel purification in zeolitic imidazolate frameworks: The significant role of functional groups," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 20, pp. 9643–9655, 2014, doi: 10.1039/c4cp00739e.
- [74] S. Calero and P. Gómez-Álvarez, "Underlying Adsorption Mechanisms of Water in Hydrophobic and Hydrophilic Zeolite Imidazolate Frameworks: ZIF-71 and ZIF-90," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 41, pp. 23774–23780, 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b07360.
- [75] A. W. Lutz and S. Delorenzo, "Novel halogenated imidazoles. Chloroimidazoles," *Journal of Heterocyclic Chemistry*, vol. 4, no. 3, pp. 399–402, 1967, doi: 10.1002/jhet.5570040318.
- [76] S. Bhattacharyya, K. C. Jayachandrababu, Y. Chiang, D. S. Sholl, and S. Nair, "Butanol Separation from Humid CO₂-Containing Multicomponent Vapor Mixtures by Zeolitic Imidazolate Frameworks," *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 5, no. 10, pp. 9467–9476, 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b02604.
- [77] J. Cravillon, C. A. Schröder, H. Bux, A. Rothkirch, J. Caro, and M. Wiebcke, "Formate modulated solvothermal synthesis of ZIF-8 investigated using time-resolved in situ X-ray diffraction and scanning electron microscopy," *CrystEngComm*, vol. 14, no. 2, pp. 492–498, 2012, doi: 10.1039/c1ce06002c.
- [78] X. Lin, J. Fan, J. Wen, and H. Ying, "Optimization and validation of a GCFID method for the determination of acetone-butanol-ethanol fermentation products," *Journal of Chromatographic Science*, vol. 52, no. 3, pp. 264–270, 2014, doi: 10.1093/chromsci/bmt022.
- [79] Z. Qiao, Z. Wang, C. Zhang, S. Yuan, Y. Zhu, and J. Wang, "Biofuel Purification in GME Zeolitic–Imidazolate Frameworks: From Ab Initio Calculations to Molecular Simulations," *AIChE Journal*, vol. 59, no. 4, pp. 215–228, 2012, doi: 10.1002/aic.
- [80] A. R. Katritzky, J. J. Slawinski, F. Brunner, and S. Gorun, "A general route to 4-substituted imidazoles," *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, no. 6, pp. 1139–1145, 1989, doi: 10.1039/p19890001139.
- [81] S. Springer, A. Satalov, J. Lippke, and M. Wiebcke, "Nanocrystals and nanomaterials of isorecticular

- zeolitic imidazolate frameworks,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 216, pp. 161–170, 2015, doi: 10.1016/j.micromeso.2015.03.020.
- [82] E. V. Aleksandrova, A. N. Kravchenko, and P. M. Kochergin, “Properties of haloimidazoles (review),” *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, vol. 47, no. 3, pp. 261–289, 2011, doi: 10.1007/s10593-011-0754-8.
- [83] A. Schejn, L. Balan, V. Falk, L. Aranda, G. Medjahdi, and R. Schneider, “Controlling ZIF-8 nano- and microcrystal formation and reactivity through zinc salt variations,” *CrystEngComm*, vol. 16, no. 21, pp. 4493–4500, 2014, doi: 10.1039/c3ce42485e.
- [84] N. L. Torad, M. Hu, M. Kamachi, M. Naito, and Y. Yamauchi, “Facile synthesis of nanoporous carbons with controlled particle sizes by direct carbonization of monodispersed ZIF-8 crystals,” *Chemical Communications*, vol. 49, no. 25, pp. 2521–2523, 2013, doi: 10.1039/c3cc38955c.
- [85] J. Ma, A. P. Kalenak, A. G. Wong-Foy, and A. J. Matzger, “Rapid Guest Exchange and Ultra-Low Surface Tension Solvents Optimize Metal–Organic Framework Activation,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 129, no. 46, pp. 14810–14813, 2017, doi: 10.1002/anie.201709187.
- [86] R. Banerjee *et al.*, “High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture,” *Science*, vol. 319, no. 5865, pp. 939–943, 2008, doi: 10.1126/science.1152516.
- [87] J. Rodríguez-Carvajal, “Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction,” *Physica B: Physics of Condensed Matter*, vol. 192, no. 1–2, pp. 55–69, Oct. 1993, doi: 10.1016/0921-4526(93)90108-I.
- [88] M. Tu, C. Wiktor, C. Rösler, and R. A. Fischer, “Rapid room temperature syntheses of zeolitic-imidazolate framework (ZIF) nanocrystals,” *Chemical Communications*, vol. 50, no. 87, pp. 13258–13260, 2014, doi: 10.1039/c4cc06491g.
- [89] M. Tu *et al.*, “Direct X-ray and electron-beam lithography of halogenated zeolitic imidazolate frameworks,” *Nature Materials* 2020 20:1, vol. 20, no. 1, pp. 93–99, Oct. 2020, doi: 10.1038/s41563-020-00827-x.
- [90] Y. Zhang, M. Chen, Z. Yang, and S. Dai, “Two-in-one: Construction of hydroxyl and imidazolium-bifunctionalized ionic networks in one-pot toward synergistic catalytic CO₂ fixation,” *Chemical Communications*, vol. 56, no. 22, pp. 3309–3312, 2020, doi: 10.1039/c9cc09643d.

- [91] A. J. Cruz, I. Stassen, S. Krishtab, T. Hauffman, and R. Ameloot, "Integrated Cleanroom Process for the Vapor-Phase Deposition of Large-Area Zeolitic Imidazolate Framework Thin Films," *Chemistry of Materials*, vol. 31, no. 22, pp. 9462–9471, 2019, doi: 10.1021/acs.chemmater.9b03435.
- [92] J. Rouquerol, P. Llewellyn, and F. Rouquerol, "Is the BET equation applicable to microporous adsorbents?," *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 160, pp. 49–56, 2007, doi: 10.1016/S0167-2991(07)80008-5.
- [93] P. Nian, C. Ma, H. Liu, J. Qiu, and X. Zhang, "High-Performance Co-Based ZIF-67 Tubular Membrane Achieved by ZnO-Induced Synthesis for Highly Efficient Pervaporation Separation of Methanol/Methyl tert-Butyl Ether Mixture," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 58, no. 33, pp. 15297–15306, 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.9b03423.
- [94] H. Yin, M. D. Cay-Durgun, and M. L. Lind, "Effect of ZIF-71 ligand-exchange surface modification on biofuel recovery through pervaporation," *Polymer*, vol. 195, pp. 1–26, 2020, doi: 10.1016/j.polymer.2020.122379.
- [95] C. Gao, Q. Shi, and J. Dong, "Adsorptive separation performance of 1-butanol onto typical hydrophobic zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs)," *CrystEngComm*, vol. 18, no. 21, pp. 3842–3849, 2016, doi: 10.1039/c6ce00249h.
- [96] A. Oudshoorn, L. A. M. van der Wielen, and A. J. J. Straathof, "Adsorption equilibria of bio-based butanol solutions using zeolite," *Biochemical Engineering Journal*, vol. 48, no. 1, pp. 99–103, 2009, doi: 10.1016/j.bej.2009.08.014.
- [97] J. C. Saint Remi, G. Baron, and J. Denayer, "Adsorptive separations for the recovery and purification of biobutanol," in *Adsorption*, 2012, vol. 18, no. 5–6, pp. 367–373, doi: 10.1007/s10450-012-9415-1.
- [98] A. F. Möslein and J.-C. Tan, "Vibrational Modes and Terahertz Physical Phenomena Underpinning ZIF-71 Metal-Organic Framework," Dec. 2021.
- [99] J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, "Effects of functionalization, catenation, and variation of the metal oxide and organic linking units on the low-pressure hydrogen adsorption properties of metal-organic frameworks," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 4, pp. 1304–1315, 2006, doi: 10.1021/ja056639q.

CONTRIBUCIÓN CIENTÍFICA

Artículos

N. Tiempos-Flores, E. Hernández-Fernández, A.A. Rico-Barragán, J R. Álvarez, I. Juárez-Ramírez, M.A Garza-Navarro, J. Rodríguez-Hernández, A. Fonseca-García, D.J. Michaelis, N.E. Davila-Guzman. **Enhanced hydrophobicity of modified ZIF-71 metal-organic framework for biofuel purification**. Polyhedron, 2022, Vol. 217, p.115736. doi:org/10.1016/j.poly.2022.115736.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0277538722000882>.

(Indizada/Proyecto)

Norma Tiempos-Flores, J. Raziel Álvarez, Eugenio Hernández-Fernández, Isabel del Carmen Saenz-Tavera, Oscar Arillo-Flores, Nancy E. Davila-Guzman. **Estudio omutacional de la adsorción de metanol en estructuras zeolíticas de imidazol ZIF-71 y ZIF-71(CIBr): Mecanismo de adsorción**. Química Hoy, 2022, Vol. 11, p.1.

DOI: <https://doi.org/10.29105/qh11.04-313>

<https://quimicahoy.uanl.mx/index.php/r/article/view/313/285>

(Arbitrada/Proyecto)

S. Pioquinto-García, **N. Tiempos-Flores**, A.A. Rico-Barragán, N.E. Dávila-Guzmán. **Metal-organic frameworks as adsorbents for impurities of biogas**. Mater. Today Proc., 2022 p. S2214785321018460. doi:2810.1016/j.matpr.2021.02.693.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785321018460>.

(Indizada)

Patente

Norma Tiempos-Flores, Eugenio Hernández-Fernández, N.E. Dávila Guzmán. **Armazón de imidazolato zeolítico con átomos halogenados con caracter hidrofóbico mejorado y su uso para la adsorción de compuestos no polares**.

(Solicitud enviada)

Presentación oral/poster

Norma Tiempos Flores, Alan A. Rico-Barragán, Margarita Loredó-Cancino, Jacob J. Salazar-Rabago, Eugenio Hernández-Fernández, David J. Michaelis, and Nancy E. Davila-Guzman. “**Síntesis de armazones organometálicos y su potencial aplicación en procesos de adsorción**”. LatinXChem Twitter Conference 2020.

Norma Tiempos-Flores, Alan A. Rico-Barragán, Margarita Loredó-Cancino, Jacob J. Salazar-Rábago, Eugenio Hernández-Fernández, Oscar Arillo Flores, David J. Michaelis, Nancy E. Dávila-Guzmán. “**Síntesis de armazones organometálicos, su potencial aplicación en procesos de adsorción de alcoholes**”. Primer Foro de Adsorción en México, 2021.

Norma Tiempos-Flores, Alan A. Rico-Barragán, Margarita Loredó-Cancino, Jacob J. Salazar-Rabago, Eugenio Hernández-Fernández, Oscar Arillo Flores, David J. Michaelis, Nancy E. Davila-Guzman. **Room-temperature synthesis of hydrophobic modified zif-71**”. Twitter Poster Conference IAS 2021

Norma Tiempos-Flores, Alan A. Rico-Barragán, Margarita Loredó-Cancino, Jacob J. Salazar-Rabago, Eugenio Hernández-Fernández, Oscar Arillo Flores, David J. Michaelis y Nancy E. Davila-Guzman. “**Síntesis de armazones organometálicos hidrofóbicos y su potencial aplicación en procesos de adsorción**”. 25 Aniversario CIQ, 2021

Norma Tiempos Flores, Alan A. Rico-Barragan, Margarita Loredó-Cancino, Jacob J. Salazar-Rabago, Eugenio Hernández-Fernández, Oscar Arillo Flores, David J. Michaelis and Nancy E. Davila-Guzman. **Synthesis of metal-organic framework for adsorption process**. LatinXChem Twitter Conference 2021.

Norma Tiempos-Flores, Eugenio Hernández-Fernández, J. Adrián Vega-Mercado, Alan RicoBarragán, J. Raziél-Álvarez, Nancy E. Dávila-Guzmán. **El retorno del ZIF-71(CIBr): Evaluación de métricas verdes**. Twitter Latin American Conference on Environmental and Chemical Process Systems Engineering, 2022.

Norma Tiempos Flores, Nancy Elizabeth Davila Guzman, José Raziél Álvarez Pérez, Alán A. Rico-Barragán, Eugenio Hernández-Fernández, Oscar Arillo Flores, Margarita Loredó Cansino, Joelis Hernández, Jacob Josafat Salazar Rábago, Abril Fonseca García, David Michaelis **Room temperature synthesis of hydrophobic modified ZIF-**

71. XXX International Materials Research Congress and International Conference on Advanced Materials, 2022.

Norma Tiempos-Flores, Alan A. Rico-Barragán, Margarita Loredó-Cancino, Jacob J. Salazar-Rabago, Eugenio Hernández-Fernández, J. Raziel Álvarez, Oscar Arillo Flores, David J. Michaelis, Nancy E. Davila-Guzman. **Adsorption of butanol from aqueous solution in a hydrophobic zeolite imidazolate framework** The International adsorption society, Twitter Conference, 2022. (3er Lugar Poster).

RESUMEN BIOGRÁFICO

Norma Tiempos Flores

Candidata al grado de Doctor en Ciencias con orientación en Procesos Sustentables

Tesis: Purificación de butanol mediante un proceso de adsorción en armazones organometálicos hidrofóbicos

Campo de Estudio: Ingeniería, Ciencias Químicas

Información Personal:

Nacida en la ciudad de México, en Marzo de 1975, hija de Rosendo Tiempos Flores y Guadalupe María Victoria Flores Pérez. Casada con Eugenio Hernández Fernández.

Educación:

- Licenciatura en Ingeniería Química (1994-1998) Universidad Tecnológica de México, Cd. de México.
- Maestría en química orgánica, (2002-2005) Universidad Autónoma del Estado de Morelos.

Experiencia Laboral

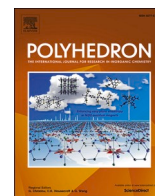
Universidad Autónoma del Estado de Morelos. Centro de investigaciones Químicas. Subjefa de posgrado. 2006-2008

Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas. Profesor de asignatura 2008-2012

Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas. Profesor de Tiempo Completo. Desde 2012

Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas. Coordinadora de academia. Desde 2013

Brigham Young University, Departamento de Química y Bioquímica, Utah. Estancia de Investigación. 2017-2018



Enhanced hydrophobicity of modified ZIF-71 metal-organic framework for biofuel purification

Norma Tiempos-Flores^a, Eugenio Hernández-Fernández^{a,*}, Alan Rico-Barragan^a,
J. Raziel Álvarez^a, Isaías Juárez-Ramírez^b, M.A. Garza-Navarro^{c,d},
Joelis Rodríguez-Hernández^e, Abril Fonseca-García^f, David J. Michaelis^{g,*}, Nancy E. Davila-Guzman^{a,*}

^a Universidad Autónoma de Nuevo León, UANL, Facultad de Ciencias Químicas, Av. Universidad, Cd. Universitaria, 66455 San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Mexico

^b Universidad Autónoma de Nuevo León, UANL, Facultad de Ingeniería Civil, Departamento de Ecomateriales y Energía, Av. Universidad S/N, Cd. Universitaria, 66455 San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Mexico

^c Universidad Autónoma de Nuevo León, UANL, Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología, Apocada, 66600, Nuevo León, Mexico

^d Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, San Nicolás de los Garza, 66455, Nuevo León, México

^e Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna Herosillo, No. 140, Saltillo, Coahuila 25294, Mexico

^f Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)-Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna Herosillo 140, Saltillo, Coahuila 25294, Mexico

^g Department of Chemistry and Biochemistry, Brigham Young University, 84602 Provo, UT, United States

ARTICLE INFO

Keywords:

MOF
Hydrophobicity
Biofuels
Purification
ZIF-71

ABSTRACT

Hydrophobic materials are desirable for biofuel purification applications. In this work, the atomic substitution of Cl atom with Br atom in the imidazole organic linker was carried out to produce a more hydrophobic ZIF-71, named ZIF-71(ClBr) and ZIF-71(ClBr)-SE for the material with an additional solvent exchange procedure. The physicochemical characterization revealed that ZIF-71(ClBr) and ZIF-71(ClBr)-SE are isostructural to ZIF-71, have a high surface area (769 and 969 m²/g), and are hydrophobic (126 and 130° water contact angle). As a proof of concept, D4 siloxane adsorption capacity onto ZIF-71(ClBr) and ZIF-71(ClBr)-SE was estimated (1.76 and 2.66 mg/g, respectively). Furthermore, a superior adsorption capacity was obtained when ZIF-71(ClBr)-SE was used due to its higher hydrophobic nature, and similar results were obtained with ZIF-8, used as a frame of reference. Therefore, the high surface area and the hydrophobic nature of ZIF-71(ClBr)-SE make it compelling material for biofuel purification applications.

1. Introduction

Metal-organic frameworks (MOFs) are a class of crystalline porous materials made by metal atoms and multifunctional organic linkers. MOFs have been attractive due to their porosity, structural diversity, and high surface area. These features can be modulated through different synthesis methods, utilizing a variety of organic linkers and solvents, or simply by varying reaction parameters to use in diverse applications [1]. Due to these inherent properties, MOFs have become promising materials in many practical application fields, including CO₂ capture [2], biomedical [3], storage of H₂ [4], energy conversion [5], catalysis [6],

and more recently in biofuel purification [7]. Nowadays, biofuels have become more attractive due to represent a cleaner alternative to conventional fuels. Biofuels, such as biodiesel, bioalcohols (bioethanol and biobutanol), and biogas are renewable energy sources produced from organic feedstock [8]. However, biofuel purification is of particular interest for accelerating the use of clean energy since the costs of the purification stage represent 60–80% of the total production costs [9]. Thus, highly efficient materials for biofuel purification are needed. Among the biofuels, biogas is a well-known renewable energy source used as a cleaner transportation fuel [10]. Biogas is produced by anaerobic digestion; its main components are methane and carbon

* Corresponding authors.

E-mail addresses: eugenio.hernandezfr@uanl.edu.mx (E. Hernández-Fernández), dmichaelis@chem.byu.edu (D.J. Michaelis), nancy.davilagz@uanl.edu.mx (N.E. Davila-Guzman).

<https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115736>

Received 16 December 2021; Accepted 20 February 2022

Available online 23 February 2022

0277-5387/© 2022 Elsevier Ltd. All rights reserved.

dioxide (~80 %) and small amounts of compounds such as hydrogen sulfide (H₂S), moisture, and volatile organic compounds (VOCs) [11].

Siloxanes are trace volatile organic compounds found in biogas that convert into silicon dioxide when heated to high temperatures, causing operational issues. As a result, the removal of siloxanes has become critical. The most widely used technique to remove siloxanes from biogas is activated carbon (AC) adsorption. Even though textural properties on ACs significantly influence the adsorption capacity, surface chemistry is also an essential factor in its performance [12,13]. The assessment of the adsorption capacity of three ACs (AP4, STIX, and 207C) for the removal of siloxanes in the presence of humidity revealed that hydrophilic sites on ACs hinder the siloxanes adsorption due to the preferential adsorption of water [12]. Similar results were obtained with the increase in the hydrophilic nature of MIL-101(Cr) after its amino-functionalization. The polar functional groups of amino-functionalized MIL-101(Cr) are capable of promoting the formation of hydrogen bonds, inducing ring-opening of siloxane molecules, provoking polymerization, and low regeneration [14]. Mito-oka assessed the siloxanes adsorption using MOF DUT-4 under humidity conditions and compared it to AC performance. As a result, DUT-4 displays a higher selectivity and uptake of siloxanes than AC [15]. This remarkable selectivity of DUT-4 for siloxanes over the water was attributed to its high hydrophobicity and surface area.

Recently, Maurin *et al.* selected a variety of MOFs with potential application for siloxane adsorption in moderate humidity conditions through a computational-experimental method. Among the main features of this selection were its hydrophobic nature and pore limiting diameters. The result showed that PCN-777 is a remarkable siloxanes adsorbent with a reversible and fast adsorption/desorption process [16]. Another well-known hydrophobic material is ZIF-8, a subclass of MOFs formed through Zn²⁺ ions and 2-methylimidazole (2-mIm). ZIF-8 is one of the most studied materials for biofuel purification, specifically for biobutanol (butan-1-ol) separation from fermentation broth where it is present in low concentration (<3 % w/w). The high selectivity of ZIF-8 for butan-1-ol has been attributed to its hydrophobic nature [17,18]. Furthermore, ZIF-8 have exhibited superior butan-1-ol adsorption compared to other hydrophobic ZIFs (MAF-6 and TIF-1 Zn) [18].

Another hydrophobic MOF that had excelled in butan-1-ol removal under realistic conditions is ZIF-71 due to its hydrophobic nature and its higher structural stability toward humid CO₂ conditions compared to ZIF-8 [19]. ZIF-71 has a cubic crystal symmetry (space group *Pm* $\bar{3}$ *m*) with a lattice dimension of *a* = 28.554 Å, containing two 4,5-dichloroimidazole (dClm) linkers per Zn atom (Fig. 1). This MOF has a right half-open interval (RHO) framework topology with small eight-membered windows of 4.8 Å and big cages of 16.8 Å [20]. The fourfold

coordinated ZIF-71 could be considered as flexible similar to other ZIFs [21,22], allowing the adsorption of molecules larger than the pore window.

Moreover, ZIF-71 has been modified using the solvent-assisted linker exchange technique to introduce hydrophobic ligands into the ZIF-71 structure, thus, enhancing butan-1-ol selectivity [23]. The results confirmed that the degree of hydrophobicity has an impact on biofuel purification. Therefore, the development of adsorbent materials with hydrophobic nature is highly desirable for biofuel purification.

Based on the research discussed above, we embarked on a study to synthesize a more hydrophobic ZIF-71 by using 4-bromo-5-chloroimidazole (HBrClIm) organic ligand instead of the original 4,5-dichloroimidazole (dClm) ligand to provide more suitable material for biofuel purification applications. To our knowledge, this is the first investigation on the synthesis of an isostructural MOF to ZIF-71 with the inclusion of a halogen bromine compound. We hypothesized that the hydrophobicity of ZIF-71 would be increased by the exchange of chlorine by bromine atom.

2. Materials and methods

All chemicals and reagents were procured from CTR scientific (Monterrey, Mexico) and were used as received without further purification.

2.1. Synthesis of ZIF-71(ClBr)

Ligand 4-bromo-5-chloroimidazole (for details on synthesis and characterization see the ESI*) was used to synthesize the MOF ZIF-71 (ClBr) following the procedure reported by Nair *et al.* [19] 4-bromo-5-chloroimidazole (1.0 g, 5.5 mmol) and sodium formate (0.18 g, 2.72 mmol) were dissolved in methanol (10 mL) and sonicated to dissolve completely. Next, zinc acetate (0.25 g, 1.4 mmol) was dissolved in methanol (4 mL), added to the first solution, and kept at room temperature without stirring for 24 h. Crystals were collected by centrifugation at 3500 rpm for 5 min, followed by washing with fresh methanol six times to remove any residual imidazole ligand. After the washes, the methanol was replaced with dichloromethane (DCM) and washed every day over 6 days period. Finally, the solvent-exchanged framework ZIF-71(ClBr)-SE was centrifuged for 5 min at 3500 rpm. The final product was placed under a vacuum at 50 °C for 6 h.

2.2. MOF characterization

Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns were collected in Bragg-

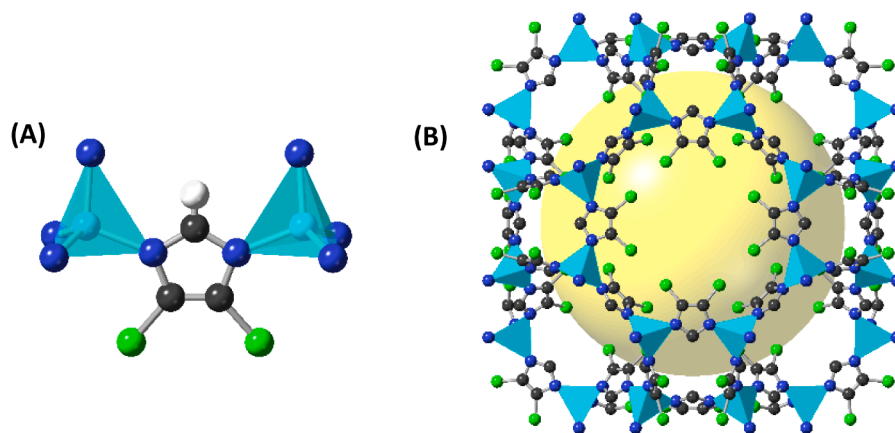


Fig. 1. Crystal structure of ZIF-71, (A) the basic building block in which two tetrahedral ZnN₄ units are connected to the dClm bridging ligand (B) structural representation of ZIF-71 along the [100] direction. All H atoms have been omitted for clarity, (Atom colours: H, white; C, black; N, blue; Cl, green; Zn, cyan polyhedral; yellow sphere indicate the free space in the framework). ((Colour online.))

Brentano geometry with Cu-K α radiation ($\lambda = 1.541830 \text{ \AA}$) in a Rigaku ULTIMA IV with D/tex Ultra detector (Rigaku, Japan). The powder patterns were recorded from 3 to 50° (2 θ) in 0.02° steps and a scan speed of 10°/min. Further structural characterization of functional groups was done using a Fourier-transform infrared spectrometer (FTIR, Alpha II spectrometer) equipped with a diamond ATR accessory measured from 4000 to 500 cm $^{-1}$ with a spectral resolution of 2 cm $^{-1}$ (Bruker, Germany). The BET surface area (S_{BET}) of ZIF-71(ClBr) and ZIF-71(ClBr)-SE were obtained by N $_2$ physisorption at 77 K using automatic equipment Belsorp Mini II (Bel, Japan) after out-gassing the ZIF-71(ClBr) and ZIF-71(ClBr)-SE at 200 °C for 24 h. Water contact angle studies were done using a Ramé-Hart goniometer (Succasunna, NJ, USA) coupled to a computer-linked camera. A 3 μL deionized water drop at room temperature was deposited on the surface of the powder sample using a precision microsyringe. The water drop tangent curve angle was measured after 60 s of contact by quintuplicate. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) characterization of samples was carried out in a Thermo-Scientific, K-Alpha spectrometer with monochromatized AlK α radiation ($E = 1.5 \text{ keV}$). Accordingly, survey spectra, as well as the high-resolution C1s, N1s, Cl2p, Br3d and Zn2p ones were collected for ZIF-71(ClBr) and ZIF-71(ClBr)-SE, in order to get further evidence regarding the linking between the HBrClIm ligand and Zn cations for the MOF samples. The high-resolution spectra were deconvoluted and fitted using a Gaussian approach in the PeakFitV4.12 software.

2.3. Adsorption test

The adsorption experiments were carried out following the methodology reported by Pioquinto-Garcia et al. [10]. A Nexis GC-2030 gas chromatograph (Shimadzu, Japan) with a flame ionization detector (FID) was used to measure the concentration of siloxane D4. The SH-Rxi-5 ms Shimadzu capillary column (15 m \times 0.25 mm inner diameter \times 0.25 μm film thickness) was used. D4 initial concentrations were carried out at 200 mg/m 3 , 100 mg of adsorbent material, and room temperature. Flasks were stirred at 700 rpm for several hours to ensure equilibrium. The adsorption capacity of MOFs for siloxanes was determined by mass balance as follows:

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (1)$$

where q is the adsorbed amount of siloxane D4 per gram of adsorbent (mg/g), C_0 is the initial adsorbent concentration (mg/m 3), C is the adsorbent concentration over time (mg/m 3), V is the volume (m 3), and m is the adsorbent mass (g). The adsorption performances of D4 on ZIF-71(ClBr) samples were compared against the sorption behavior of commercial ZIF-8 (known as BasoliteTM Z1200, purchased from Sigma-Aldrich).

3. Results and discussion

Fig. 2 shows the X-ray diffraction (XRD) patterns of ZIF-71(ClBr) and the sample activated by a solvent-exchange process with DCM. The simulated powder XRD pattern of ZIF-71 was generated from the CIF file using CrystalDiffract® 6 software (CrystalMaker Software Ltd., Oxford, England). The well-defined Bragg reflections across the entire XRD pattern show the formation of a well-ordered framework. The primary characteristic diffraction peaks of ZIF-71(ClBr) at $2\theta \approx 4.4^\circ$, 6.2° , and 7.5° were found to be well-matched with (001), (002), and (112) planes, respectively, of ZIF-71 [24]. To confirm this assumption, the Le Bail fitting from the XRD powder pattern of the ZIF-71(ClBr) was carried out using the FULLPROF program (see ESI*) [25]. The powder XRD results evidenced that the crystal structure does not significantly change by the solvent-exchange process, and no additional peaks were detected in the X-ray diffraction pattern (Fig. S1*).

The FTIR spectrum of ZIF-71(ClBr) and ZIF-71(ClBr)-SE displayed similar absorption bands (Fig. 3). For HBrClIm ligand, Imidazole-based

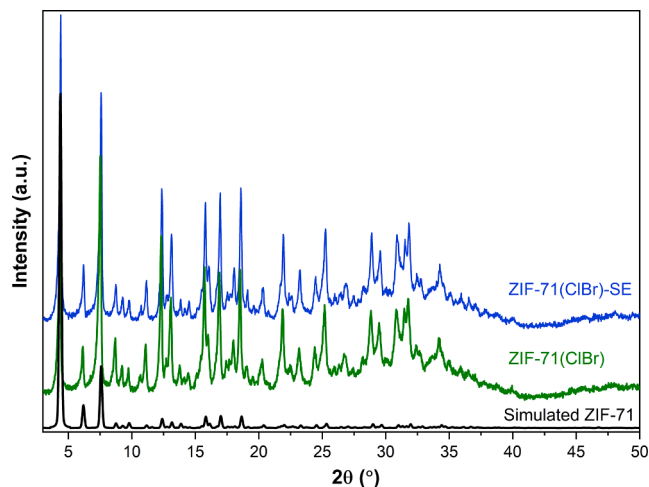


Fig. 2. XRD patterns of ZIF-71(ClBr) samples as-synthesized and activated by DCM exchange. The theoretical XRD pattern of ZIF-71 is shown for comparison purposes.

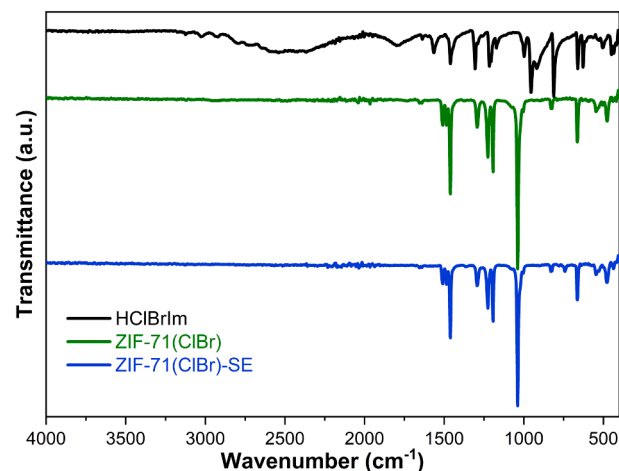


Fig. 3. FT-IR spectra of synthesized ligand HBrClIm, ZIF-71(ClBr), and activated ZIF-71(ClBr)-SE.

bands depend on the position of the substituents. The two bands observed at 661 and 628 cm $^{-1}$ were exactly those one would expect for a 4,5-disubstituted imidazole. For MOFs samples, the intense C—N stretching vibration appear at 1035 cm $^{-1}$. The bands in 1194–1225 cm $^{-1}$ region of the IR spectrum are associated with in-of-plane bending of the imidazolate ring [26,27]. The medium band at 663 cm $^{-1}$ is due to the out-of-plane imidazole ring deformation. Cl and Br vibrations are expected to appear in the low-energy region (<500 cm $^{-1}$) [28].

Fig. 4 shows the XPS spectra recorded for ZIF-71(ClBr) and ZIF-71(ClBr)-SE. As it can be noticed in survey spectra, there can be recognize signals related with C and N from imidazolate units, those with the Cl and Br substituents in the organic ligand, as well as that from Zn cations in MOF samples (see Fig. 4a). Moreover, the C1s spectra in Fig. 4b depict six peaks at 282.8/282.9 eV, 284.5 eV, 285.0 eV, 286.4/286.7 eV, 282.0/282.2 eV and 290.1/291.0 eV attributed to photoelectrons emitted from C in C—C/C=C, C—Br, C—Cl, C—N, C—NH and N=C—NH bonds, respectively [29,30]. In addition, N1s spectra displays three peaks associated with N in C—N, N—H and Zn—N at 397.9/398.0 eV, 399.0 eV and 400.3/400.4 eV (see Fig. 4c) [30,31]. Furthermore, the peaks in Cl2p and Br3d spectra indicate the adequate substitution of protons in the imidazole units by Cl and Br anions for the organic ligand, as well as the linking of Zn(II) cations by 4-bromine-5-chloride-

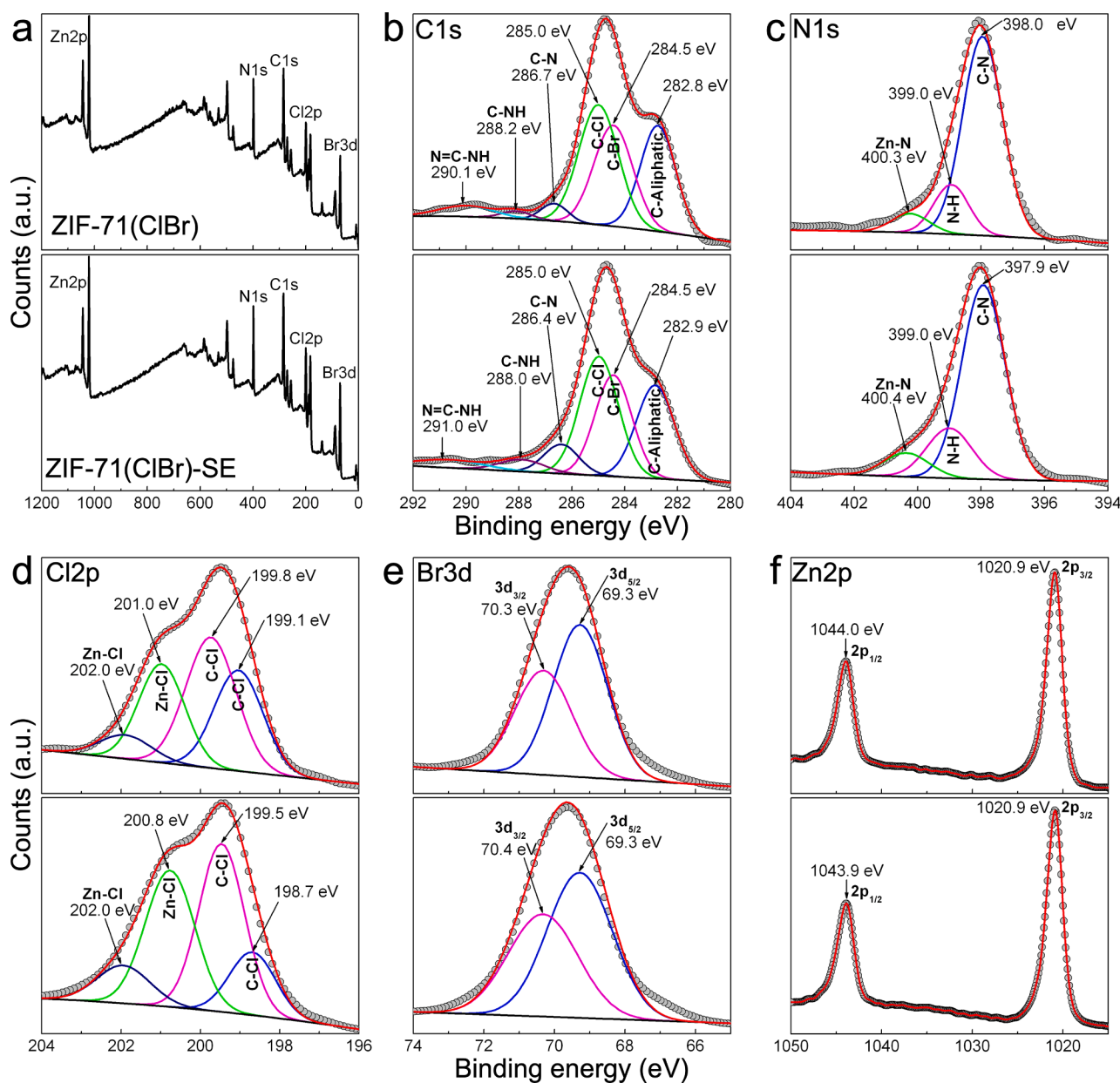


Fig. 4. XPS spectra recorded for ZIF-71(ClBr) (above) and ZIF-71(ClBr)-SE (below), that include the following measures: (a) survey; (b) high-resolution C1s; (c) high-resolution N1s; (d) high-resolution Cl2p; (e) high-resolution Br3d; and (f) high-resolution Zn2p.

imidazole molecules [31,32]. This feature is consistent with the signals observed in the Zn2p at 1020.9 eV and 1043.9/1044.0 eV that corresponds to core emissions from Zn2p_{3/2} and Zn2p_{1/2} states with a spin-orbit splitting of 23.1 eV [32,33]. This experimental evidence points out to the obtaining of a MOF structure that is congruent with that expected for the ZIF-71.

N₂ adsorption experiments for ZIF-71(ClBr) samples were carried out to obtain information on the porosity of this material (Fig. 5). Typical type I isotherms, according to the IUPAC classification, were obtained in the samples which are commonly observed in microporous solids. Thus, the surface area was calculated by the classic Brunauer-Emmett-Teller (BET) method applying the Rouquerol consistency criteria for linear range selection (see ESI*) [34]. The BET areas (S_{BET}) of ZIF-71(ClBr) and ZIF-71(ClBr)-SE were found to be 769 and 969 m² g⁻¹, respectively. The possible reason for that difference in S_{BET} can be attributed to the activation by solvent exchange. Since the boiling point of DCM (39.7 °C) is lower than methanol (64.7 °C), a more efficient guest solvent removal can be reached with DCM to enhance the porosity of ZIF-71(ClBr) by the

activation process. As a result, the S_{BET} measured for ZIF-71(ClBr)-SE is in line with those observed for ZIF-71 [23] but lower than values reported for ZIF-8 [35].

Static water contact angle analysis was performed to characterize the surface behaviour of ZIF-71(ClBr)-SE. This material showed a hydrophobic external surface, with a water contact angle (θ_w) of $130.30 \pm 1.21^\circ$, indicating an unfavourable wetting (see ESI*). The θ_w has not been extensively reported in the MOF literature [36], but ZIF-71(ClBr)-SE was more hydrophobic than IFMC-29, BUT-13, or MOFF-1. The comparison with other members of the ZIF family is difficult because the vast majority of the θ_w reported so far are not based on pristine materials. However, θ_w values of 97° [37] and 108° [23] have been reported for ZIF-8 and ZIF-71, respectively. These values show that the atomic substitution of Cl atom with Br atom in the dclm enhances the hydrophobicity behavior of the ZIF-71. The degree of hydrophobicity can be correlated with the decrease in surface energy of the interacting groups (C-Br < C-Cl < C-H) and their surface distribution. Although the surface energy of MOFs cannot be determined by the contact angle

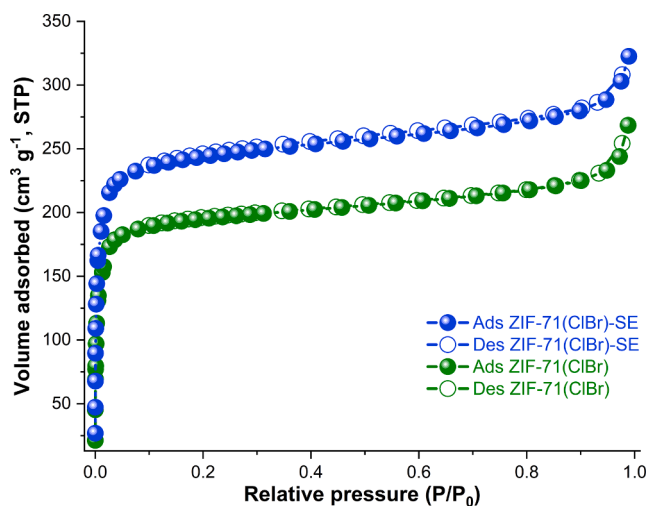


Fig. 5. N_2 adsorption isotherms for ZIF-71(ClBr) and ZIF-71(ClBr)-SE.

measurement [38], the octan-1-ol-water partition coefficient (LogP) values of their organic ligands correlate well with actual surface behavior. The order of the LogP values increase in the following order: HmIm (0.25) < dclm (0.61) < HBrClIm (0.94).

Finally, ZIF-71(ClBr) was evaluated for the adsorption of siloxanes in a potential application of biofuel purification (Fig. 6). Tests were carried out to determine the adsorption capacity of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) as a model molecule of siloxanes due to its abundance, a ratio up to 60% of total siloxanes in simulated landfill gas [39]. ZIF-71(ClBr)-SE showed an adsorption capacity for D4 of 2.66 mg/g, which is 51% higher than the adsorption capacity of ZIF-71(ClBr). This behavior can be attributed to the higher hydrophobic nature of ZIF-71(ClBr)-SE ($\theta_w = 130^\circ$) when compared to ZIF-71(ClBr) ($\theta_w = 126^\circ$). Table 1 summarizes the physical properties and D4 adsorption capacities of the ZIF samples.

Due to the absence of suitable data of D4 adsorption by ZIF-71 in the literature, ZIF-8 was used as a reference material (see ESI*). Primarily, because ZIF-8 is a well-known adsorbent material used for biofuel purification [18] and its commercial availability. To the best of our knowledge, this is the first report on the siloxane adsorption onto ZIF materials. Although the inner ring diameter of D4 (4.5 Å) is close enough to the pore openings in both ZIFs [16], its hydrophobicity and framework flexibility could be useful to allow the D4 adsorption. The results indicated a higher adsorption capacity of 3.04 mg/g when ZIF-8 is used (see ESI*). This can be attributed to the fact that the adsorption process is multifactorial; not only the hydrophobic character is important for the purification of biofuels, also the surface area is relevant. ZIF-8 has a surface area higher than ZIF-71(ClBr)-SE [40], and this difference can account for the adsorption capacity enhancement.

However, the incorporation of a bromine atom in the organic linker could offer more versatile host-guest interactions than the original ZIF-71, useful for applications such as gas separations or catalytic processes.

4. Conclusions

In this work, successful modification of ZIF-71 particles was achieved by the substitution of chlorine atoms by bromine atoms to increase hydrophobicity. In addition, a material with an additional solvent exchange procedure was obtained to increase the hydrophobicity degree further. Based on the XRD and FTIR, isostructural materials to ZIF-71 were obtained. The solvent exchange procedure is an efficient activation process for ZIF-71(ClBr)-SE since the BET surface area, the hydrophobicity degree, and the D4 siloxane adsorption capacity were increased. Our work provides a new material more hydrophobic than ZIF-71 with potential for biofuel purification applications.

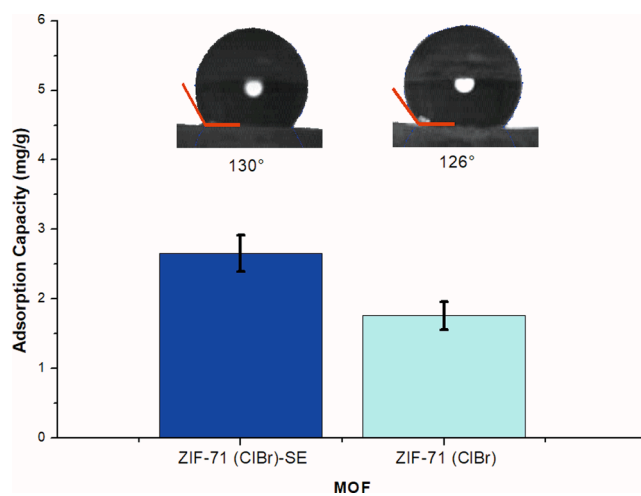


Fig. 6. Behavior of the D4 adsorption capacity and water contact angle for ZIF-71(ClBr) and ZIF-71(ClBr)-SE.

Table 1

Physical properties and D4 adsorption capacities of ZIF-71 samples.

MOF	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	θ_w ($^\circ$)	Adsorption capacity (mg D4/g MOF)	Ref.
ZIF-71	996.4	108	N.A. [†]	[23]
ZIF-71(ClBr)	769	126.79	1.76	This work
ZIF-71(ClBr)-SE	969	130.30	2.66	This work

[†] No data available in the literature.

5. Availability of data and material

The authors declare complete agreement to share the relevant data to the work reported in this paper. The datasets generated during and/or analyzed during the current study are available from the corresponding author on reasonable request.

CRediT authorship contribution statement

Norma Tiempos-Flores: Conceptualization, Investigation, Writing – original draft. **Eugenio Hernández-Fernández:** Resources, Supervision. **Alan Rico-Barragan:** Investigation, Formal Analysis. **J. Raziel Álvarez:** Data curation, Software, Validation. **Isaías Juárez-Ramírez:** Investigation, Formal Analysis. **Marco A. Garza-Navarro:** Investigation, Formal Analysis. **Joelis Rodríguez-Hernández:** Investigation, Formal Analysis. **Abril Fonseca-García:** Investigation, Formal Analysis. **David J. Michaelis:** Resources, Supervision. **Nancy E. Davila-Guzman:** Funding acquisition, Resources, Supervision, Project administration.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge the support granted by Facultad de Ciencias Químicas, UANL (PAICYT-UANL CN1683-21), Brigham Young University, and Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (Scholarship number 746720). J. R. Á. also thanks CONACYT for the postdoctoral fellowship (“Estancias Posdoctorales por México-2021”).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115736>.

References

- B. Zhang, J. Zhang, C. Liu, X. Sang, L.i. Peng, X. Ma, T. Wu, B. Han, G. Yang, Solvent determines the formation and properties of metal-organic frameworks, *RSC Adv.* 5 (47) (2015) 37691–37696, <https://doi.org/10.1039/C5RA02440D>.
- M. Ding, R.W. Flaig, H.-L. Jiang, O.M. Yaghi, Carbon capture and conversion using metal-organic frameworks and MOF-based materials, *Chem. Soc. Rev.* 48 (10) (2019) 2783–2828, <https://doi.org/10.1039/C8CS00829A>.
- M. Hoop, C.F. Walde, R. Ricco, F. Mushtaq, A. Terzopoulou, X.Z. Chen, A. J. deMello, C.J. Doonan, P. Falcaro, B.J. Nelson, J. Puigmartí-Luis, S. Pané, Biocompatibility characteristics of the metal organic framework ZIF-8 for therapeutic applications, *Appl. Mater. Today* 11 (2018) 13–21, <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.12.014>.
- S.E. Bambalaza, H.W. Langmi, R. Mokaya, N.M. Musyoka, J. Ren, L.E. Khotseng, Compaction of a zirconium metal-organic framework (UiO-66) for high density hydrogen storage applications, *J. Mater. Chem. A* 6 (46) (2018) 23569–23577, <https://doi.org/10.1039/C8TA09227C>.
- J. Liu, D. Zhu, C. Guo, A. Vasileff, S.-Z. Qiao, Design strategies toward advanced mof-derived electrocatalysts for energy-conversion reactions, *Adv. Energy Mater.* 7 (23) (2017) 1700518, <https://doi.org/10.1002/aenm.v7.2310.1002/aenm.201700518>.
- F. Tang, L. Wang, G. Zhang, M. Zhang, Y.-N. Liu, Creating Coordination Mismatch in MOFs: Tuning from Pore Structure of the Derived Supported Catalysts to Their Catalytic Performance, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (14) (2019) 5543–5551, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01096>.
- K.e. Zhang, R.P. Lively, C. Zhang, R.R. Chance, W.J. Koros, D.S. Sholl, S. Nair, Exploring the framework hydrophobicity and flexibility of ZIF-8: From biofuel recovery to hydrocarbon separations, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (21) (2013) 3618–3622, <https://doi.org/10.1021/jz402019d>.
- A. Callegari, S. Bolognesi, D. Ceconet, A.G. Capodaglio, Production technologies, current role, and future prospects of biofuels feedstocks: A state-of-the-art review, *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 50 (4) (2020) 384–436, <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1629801>.
- R. Luque, L. Herrero-Davila, J.M. Campelo, J.H. Clark, J.M. Hidalgo, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, Biofuels: a technological perspective, in: 2008: pp. 513–596, <https://doi.org/10.1039/b807094f>.
- S. Pioquinto-García, J.M. Rosas, M. Loredó-Cancino, S. Giraudet, E. Soto-Regalado, P. Rivas-García, N.E. Dávila-Guzmán, Environmental assessment of metal-organic framework DUT-4 synthesis and its application for siloxane removal, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (6) (2021) 106601, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106601>.
- S. Pioquinto-García, N. Tiempos-Flores, A.A. Rico-Barragan, N.E. Dávila-Guzmán, Metal-organic frameworks as adsorbents for impurities of biogas, *Mater. Today: Proc.* 46 (2020) 3127–3130, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.693>.
- V.T.L. Tran, P. Gélin, C. Ferronato, P. Mascunan, V. Rac, J.M. Chovelon, G. Postole, Siloxane adsorption on activated carbons: Role of the surface chemistry on sorption properties in humid atmosphere and regenerability issues, *Chem. Eng. J.* 371 (2019) 821–832, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.087>.
- A. Cabrera-Codony, M.A. Montes-Morán, M. Sánchez-Polo, M.J. Martín, R. Gonzalez-Olmos, Biogas upgrading: Optimal activated carbon properties for siloxane removal, *Environ. Sci. Technol.* 48 (12) (2014) 7187–7195, <https://doi.org/10.1021/es501274a>.
- N. Gargiulo, A. Peluso, P. Aprea, O. Marino, R. Cioffi, E. Jannelli, S. Cimino, L. Lisi, D. Caputo, Chromium-based MIL-101 metal organic framework as a fully regenerable D4 adsorbent for biogas purification, *Renew. Energy.* 138 (2019) 230–235, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.01.096>.
- Y. Mito-oka, S. Horike, Y. Nishitani, T. Masumori, M. Inukai, Y. Hijikata, S. Kitagawa, Siloxane D4 capture by hydrophobic microporous materials, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 7885–7888, <https://doi.org/10.1039/c3ta11217a>.
- E. Gulcay, P. Iacomì, Y. Ko, J.-S. Chang, G. Riolland, S. Devautour-Vinot, G. Maurin, Breaking the upper bound of siloxane uptake: metal-organic frameworks as an adsorbent platform, *J. Mater. Chem. A* 9 (21) (2021) 12711–12720, <https://doi.org/10.1039/D1TA02275J>.
- J. Cousin Saint Remi, G. Baron, J. Denayer, Adsorptive separations for the recovery and purification of biobutanol, *Adsorption.* 18 (5-6) (2012) 367–373, <https://doi.org/10.1007/s10450-012-9415-1>.
- C. Gao, Q.i. Shi, J. Dong, Adsorptive separation performance of 1-butanol onto typical hydrophobic zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs), *CrytEngComm* 18 (21) (2016) 3842–3849, <https://doi.org/10.1039/C6CE00249H>.
- S. Bhattacharyya, K.C. Jayachandrababu, Y. Chiang, D.S. Sholl, S. Nair, Butanol Separation from Humid CO₂-Containing Multicomponent Vapor Mixtures by Zeolitic Imidazolate Frameworks, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (10) (2017) 9467–9476, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02604>.
- X. Dong, Y.S. Lin, Synthesis of an organophilic ZIF-71 membrane for pervaporation solvent separation, *Chem. Commun.* 49 (2013) 1196–1198, <https://doi.org/10.1039/c2cc38512k>.
- C. Gücüyener, J. van den Bergh, J. Gascon, F. Kapteijn, Ethane/Ethene Separation Turned on Its Head: Selective Ethane Adsorption on the Metal–Organic Framework ZIF-7 through a Gate-Opening Mechanism, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (50) (2010) 17704–17706, <https://doi.org/10.1021/ja1089765>.
- D. Fairen-Jimenez, S.A. Moggach, M.T. Wharmby, P.A. Wright, S. Parsons, T. Düren, Opening the Gate: Framework Flexibility in ZIF-8 Explored by Experiments and Simulations, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (23) (2011) 8900–8902, <https://doi.org/10.1021/ja202154j>.
- H. Yin, P. Cay-Durgun, T. Lai, G. Zhu, K. Engebretson, R. Setiadij, M.D. Green, M. L. Lind, Effect of ZIF-71 ligand-exchange surface modification on biofuel recovery through pervaporation, *Polymer* 195 (2020) 122379, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122379>.
- R. Banerjee, A. Phan, B.o. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂ Capture, *Science* 319 (5865) (2008) 939–943, <https://doi.org/10.1126/science.1152516>.
- J. Rodríguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Phys. B Phys. Condens. Matter.* 192 (1-2) (1993) 55–69, [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-1](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-1).
- M. Jian, B. Liu, R. Liu, J. Qu, H. Wang, X. Zhang, Water-based synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 with high morphology level at room temperature, *RSC Adv.* 5 (60) (2015) 48433–48441, <https://doi.org/10.1039/C5RA04033G>.
- M. Tu, C. Wiktor, C. Rösler, R.A. Fischer, Rapid room temperature syntheses of zeolitic imidazolate framework (ZIF) nanocrystals, *Chem. Commun.* 50 (87) (2014) 13258–13260, <https://doi.org/10.1039/C4CC06491G>.
- A.F. Möslein, J.-C. Tan, Vibrational Modes and Terahertz Physical Phenomena Underpinning ZIF-71 Metal-Organic Framework, (2021). <http://arxiv.org/abs/2112.00813> (accessed 13 January 2022).
- A.F. Lee, Z. Chang, S.F.J. Hackett, A.D. Newman, K. Wilson, Hydrodebromination of Bromobenzene over Pt(111), *J. Phys. Chem. C* 111 (28) (2007) 10455–10460, <https://doi.org/10.1021/jp070488r>.
- A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S.W. Gaarenstroom, C.J. Powell, NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Database, Version 4.1 (Web Version), (n.d.). <https://doi.org/https://doi.org/10.18434/T4T88K>.
- M. Tu, B. Xia, D.E. Kravchenko, M.L. Tietze, A.J. Cruz, I. Stassen, T. Hauffman, J. Teyssandier, S. De Feyter, Z. Wang, R.A. Fischer, B. Marmiroli, H. Amenitsch, A. Torvisco, M.d.J. Velásquez-Hernández, P. Falcaro, R. Ameloot, Direct X-ray and electron-beam lithography of halogenated zeolitic imidazolate frameworks, *Nat. Mater.* 20 (1) (2021) 93–99, <https://doi.org/10.1038/s41563-020-00827-x>.
- Y. Zhang, G. Chen, L. Wu, K.e. Liu, H.u. Zhong, Z. Long, M. Tong, Z. Yang, S. Dai, Two-in-one: construction of hydroxyl and imidazolium-bifunctionalized ionic networks in one-pot toward synergistic catalytic CO₂ fixation, *Chem. Commun.* 56 (22) (2020) 3309–3312, <https://doi.org/10.1039/C9CC09643D>.
- A.J. Cruz, I. Stassen, M. Krishtab, K. Marcoen, T. Stassin, S. Rodríguez-Hermida, J. Teyssandier, S. Pletincx, R. Verbeeck, V. Rubio-Giménez, S. Tatay, C. Martí-Gastaldo, J. Meersschaut, P.M. Vereecken, S. De Feyter, T. Hauffman, R. Ameloot, Integrated Cleanroom Process for the Vapor-Phase Deposition of Large-Area Zeolitic Imidazolate Framework Thin Films, *Chem. Mater.* 31 (22) (2019) 9462–9471, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b03435>.
- J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, Is the BET equation applicable to microporous adsorbents? *Stud. Surf. Sci. Catal.* 160 (2007) 49–56, [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80008-5).
- Y.R. Lee, M.S. Jang, H.Y. Cho, H.J. Kwon, S. Kim, W.S. Ahn, ZIF-8: A comparison of synthesis methods, *Chem. Eng. J.* 271 (2015) 276–280, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.094>.
- L.-H. Xie, M.-M. Xu, X.-M. Liu, M.-J. Zhao, J.-R. Li, Hydrophobic Metal-Organic Frameworks: Assessment, Construction, and Diverse Applications, *Adv. Sci.* 7 (4) (2020) 1901758, <https://doi.org/10.1002/advs.201901758>.
- P. Nian, C. Ma, H. Liu, J. Qiu, X. Zhang, High-Performance Co-Based ZIF-67 Tubular Membrane Achieved by ZnO-Induced Synthesis for Highly Efficient Pervaporation Separation of Methanol/Methyl tert-Butyl Ether Mixture, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (33) (2019) 15297–15306, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03423>.
- K. Jayaramulu, F. Geyer, A. Schneemann, Š. Kment, M. Otyepka, R. Zboril, D. Vollmer, R.A. Fischer, K. Jayaramulu, A. Schneemann, R.A. Fischer, Š. Kment, M. Otyepka, R. Zboril, F. Geyer, D. Vollmer, Hydrophobic Metal-Organic Frameworks, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1900820, <https://doi.org/10.1002/ADMA.201900820>.
- M. Yu, H. Gong, Z. Chen, M. Zhang, Adsorption characteristics of activated carbon for siloxanes, *J. Environ. Chem. Eng.* 1 (4) (2013) 1182–1187, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.003>.
- V. Ravinayagam, S. Rehman, Zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) doped TiZSM-5 and Mesoporous carbon for antibacterial characterization, *Saudi, J. Biol. Sci.* 27 (7) (2020) 1726–1736, <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2020.05.016>.

Estudio computacional de la adsorción de metanol en estructuras zeolíticas de imidazol ZIF-71 y ZIF-71(ClBr): Mecanismo de adsorción

Norma Tiempos-Flores^a, J. Raziel Álvarez^a, Eugenio Hernández-Fernández^a, Isabel del Carmen Saenz-Tavera^a, Oscar Arillo-Flores^{b*}, Nancy E. Davila-Guzman^{a*}.

^aUniversidad Autónoma de Nuevo León, UANL, Facultad de Ciencias Químicas, Av. Universidad, Cd. Universitaria, 66455 San Nicolas de los Garza, Nuevo Leon, Mexico. ^bUniversidad Autónoma de Querétaro, UAQ, Facultad de Química, Querétaro 76010, México.

*email: nancy.davilaz@uanl.edu.mx, oscar.arillo@uaq.mx

Recibido 30 octubre 2022, Aceptado 30 noviembre 2022

Resumen

A través de cálculos de primeros principios basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) a nivel de la aproximación del gradiente generalizado GGA (el funcional Perdew-Burke-Ernzerhof, PBE) se investiga el mecanismo de adsorción de metanol en dos adsorbentes hidrofóbicos, ZIF-71 y ZIF-71(ClBr) a través del cálculo de las energías de interacción en los sitios más favorecidos en los adsorbentes. El estudio se realizó con el fragmento Zn-imidazolato y el metanol. La posición más favorecida de la molécula de metanol hacia el adsorbente fue a través del grupo hidroxilo, lo cual genera una deformación de la molécula original debido a las interacciones de enlaces tipo puente de hidrógeno en los ligantes imidazolato del adsorbente. En la posición del alcohol a través del grupo metilo hacia el adsorbente, no se observa esta deformación en la molécula. Estas características son relevantes para la adsorción del metanol sobre la superficie del MOF donde la reorientación de los ligantes está impedida dada la rigidez de su red cristalina.

Palabras clave: MOF, DFT, mecanismo de adsorción.

Abstract

New insights on the adsorption mechanisms of two hydrophobic MOFs, ZIF-71, and ZIF-71(ClBr) with methanol are obtained by first-principles calculations based on Density Functional Theory (DFT) at the GGA (PBE) level. Binding energies were calculated for the geometrical optimized structures of the Zn-imidazolate moiety with methanol from motifs close to the most favored sites on MOFs. The preferred orientation of the methanol molecule towards the MOF moiety was through the hydroxyl group, which causes a deformation of the pristine complex molecule to enhance hydrogen bonding interactions towards the imidazolate ligands. The deformation is not observed if the alcohol points its methyl group towards the MOF. These features are relevant to account for methanol adsorption on the MOF surface where reorientation of the ligands is impeded due to the stiffness of its lattice.

Keywords: MOF, DFT, adsorption mechanism.

I. Introducción

Los armazones organometálicos (MOF) son una nueva clase de compuestos porosos que han ganado importancia en los últimos años debido a sus propiedades, tales como grandes áreas superficiales y alta estabilidad química y térmica. Adicionalmente, la incorporación de grupos funcionales específicos en la estructura química de los MOF permite la modificación de la química superficial con lo cual se aumenta su afinidad hacia adsorbatos de interés [1-2]. Entre esta clase de compuestos porosos se encuentran las estructuras zeolíticas de imidazol (ZIF) con topologías análogas a las zeolitas, las cuales están conformadas por unidades tetraédricas en el cual los iones metálicos (M^{2+}), como el Zn^{2+} o el Co^{2+} , están unidos a cuatro ligantes imidazolato a través del átomo de nitrógeno (Fig. 1). Adicionalmente, el tamaño del poro y las propiedades de adsorción se puede modificar a través de la inclusión o modificación de los grupos funcionales en el ligante imidazol [3]. Por

lo anterior, la combinación de las características propias de las zeolitas y de los MOF permite que las ZIF tengan propiedades especialmente atractivas en diversos campos de aplicación en sistemas de adsorción que incluye la captura de CO_2 , la catálisis heterogénea, el almacenamiento de H_2 y el tratamiento de aguas [4-5].

Durante los últimos años, el interés por los biocombustibles ha incrementado debido a que se consideran una alternativa sostenible como recursos energéticos para el sector del transporte [6]. Sin embargo, la producción de biocombustibles da como resultado una mezcla diluida de alcoholes-agua, en donde el uso de materiales con carácter hidrofóbico muestra ser prometedor en el proceso de purificación [7-8]. No obstante, el problema radica en que la mayoría de los MOF tienen un carácter hidrofílico (*i.e.*, tienen una mayor afinidad hacia el agua). En este sentido, el uso de las ZIF, que tienen un comportamiento hidrofóbico, resulta muy prometedor. Además, con la modificación o sustitución del ligando orgánico es posible incrementar su grado de hidrofobicidad [9]



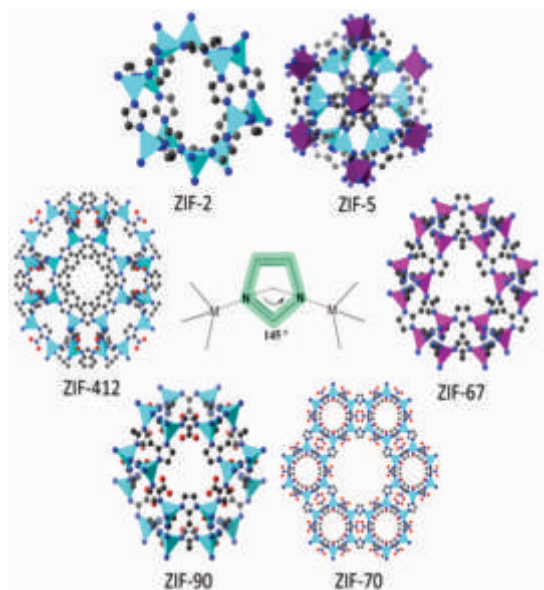


Fig. 1 Estructuras zeolíticas de imidazol.

Por lo anterior, el grupo de Jiang investigó a través de simulación molecular la importancia de los grupos funcionales en el carácter hidrofóbico de seis ZIF (ZIF-8, ZIF-25, ZIF-71, ZIF-90, ZIF-96 y ZIF-97) para la purificación de una mezcla etanol-agua (Fig. 2). Específicamente los ZIF-90, ZIF-96 y ZIF-97 que contienen los grupos funcionales polares aldehído, nitrilo y alcohol, respectivamente, mostraron un mayor carácter hidrofílico al formar enlaces tipo puente de hidrógeno con el etanol y particularmente con la molécula de agua a través de los átomos de nitrógeno e hidrógeno de los grupos funcionales. Por otra parte, los ZIF-8, ZIF-25 y ZIF-71, que contienen grupos funcionales no polares, o poco polares, alquilo y cloro, presentaron alta selectividad hacia el etanol. Esto se debe al mayor carácter hidrofóbico que estos le confieren al material [10]. Esto demuestra la importancia de los grupos funcionales en el carácter hidrofóbico de los adsorbentes lo cual puede impactar en la selectividad hacia alcoholes con mayor número de carbonos [11-12].

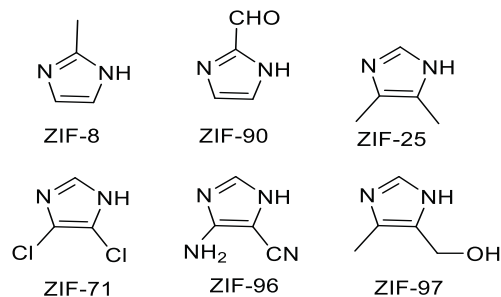


Fig. 2 Ligantes orgánicos de las estructuras zeolíticas de imidazol estudiadas por simulación molecular.

Adicionalmente, los estudios previos en sistemas binarios metanol/agua y etanol/agua a través de simulación molecular en la ZIF-71 y ZIF-8 proporcionó una mejor comprensión de las interacciones de los alcoholes con las ZIF. Los resultados mostraron una mayor selectividad hacia los alcoholes con respecto al agua y una mayor adsorción hacia el etanol comparado con el metanol, lo cual se debe al carácter hidrofóbico del ZIF-71 que presenta mayor afinidad hacia los alcoholes menos polares [13]. Por otra parte, los sitios preferenciales de adsorción en el ZIF-71 se localizan en los ligandos orgánicos y no en los sitios metálicos, confirmando nuevamente la importancia de los grupos funcionales contenidos en los anillos de imidazol [14].

La ZIF-71, está formada de iones Zn enlazados al ligante orgánico 4,5-dicloroimidazol con una topología RHO y, al igual que a otras ZIF, presenta una mayor versatilidad comparada a las zeolitas convencionales [15]. Estudios experimentales sobre la purificación de alcoholes en soluciones acuosas binarias con metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol y 1-butanol en la ZIF-71 y ZIF-8 demostraron una naturaleza hidrofoba ideal de estos MOF para la remoción de alcoholes butílicos y propílicos en agua. Específicamente, la ZIF-71 presentó el mejor rendimiento y la mayor selectividad hacia el 1-butanol [16]. Por otra parte, la ZIF-71 mostró ser selectivo en la separación del 1-butanol de una mezcla multicomponente de acetona, butanol y etanol (ABE) en presencia de CO₂ y alta humedad [15]. Reportes recientes mostraron que la modificación del ZIF-71 a través del intercambio de un átomo de cloro por un bromo en el ligante de imidazol, y el intercambio de disolvente previo a la activación del MOF produce un incremento en el carácter hidrofóbico (ZIF-71(ClBr)-SE) (Fig. 3) lo cual podría mejorar la selectividad y la adsorción hacia los bioalcoholes [17].

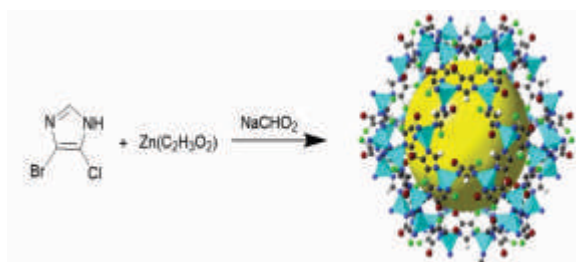


Fig. 3 Síntesis del ZIF-71(ClBr)-SE ¹⁷.

Hasta ahora, solo existen algunos estudios teóricos que han permitido obtener información a nivel molecular sobre la adsorción de alcoholes en ZIF con carácter hidrofóbico. De tal manera que partiendo de la información previamente reportada en la literatura sobre los sitios de interacción de los ligandos imidazolato en las ZIF-8 y ZIF-71 con metanol y etanol a través del estudio de las interacciones del ZIF y las moléculas de alcohol [18], en este trabajo se reporta un estudio de simulación molecular a través de DFT para la elucidación del

mecanismo de adsorción de metanol en ZIF-71 y ZIF-71(ClBr), con la orientación más favorecida del adsorbato hacia los ligantes imidazolato del MOF con base a las interacciones que se forman.

II. Metodología

La evaluación de las interacciones energéticas en los sitios y posiciones preferenciales entre el adsorbato y los armazones organometálicos hidrofóbicos se realizó mediante simulación molecular. Inicialmente se optimizó la geometría del alcohol metílico y los fragmentos representativos de los MOFs analizados, el ZIF-71 y el ZIF-71(ClBr) a través de los cálculos de la teoría funcional de densidad (DFT) implementados en el paquete de la Iniciativa Española para Simulaciones Electrónicas con Miles de Átomos (SIESTA). La correcta descripción de las interacciones moleculares depende de la adecuada elección del funcional y el conjunto base. En la aproximación del gradiente generalizado (GGA) se utiliza además de la densidad su tasa de cambio o variación, con esa información adicional los resultados suelen ser más precisos que los que se basan en la aproximación local de la densidad (LDA). Los cálculos se realizaron utilizando el funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), del tipo GGA, para el intercambio y la correlación de electrones. Todos los átomos utilizaron los pseudopotenciales de Troller-Martin y Troller-Martin modificado, así como una base doble zeta plus con funciones de polarización (DZP) y una energía de corte de 250 a 350 eV para la generación de ondas planas. Las estructuras iniciales se construyeron colocando la molécula de metanol orientada hacia el ligante imidazolato del fragmento del ZIF-71(ClBr) a una distancia de 4 Å sobre la bisectriz de los carbonos que tienen unidos los grupos halógeno, según lo reportado por el grupo de Jiang y colaboradores [19]. Se evaluaron dos orientaciones iniciales en la molécula de metanol: con el grupo metilo dirigido hacia el anillo de imidazolato y la otra mediante el grupo hidroxilo. Las optimizaciones de la geometría se realizaron empleando el algoritmo de gradiente conjugado hasta que las fuerzas en cada átomo fueron ≤ 0.04 eV/Å. A partir de las estructuras optimizadas se calculó la energía de interacción ΔE entre el adsorbente ZIF-71(ClBr) y el metanol con la expresión (Eq.1):

$$E = E_{AB} - (E_A + E_B) \quad (1)$$

Donde E_A representa la energía de la unidad del ZIF, E_B es la energía del adsorbato (metanol) y E_{AB} es la energía del complejo adsorbato-adsorbente [20-21].

III. Resultados y discusión

La ZIF-71(ClBr) es un MOF isoestructural con la ZIF-71 cuya estructura cristalina ha sido reportada en la literatura [22]. La unidad repetitiva del ZIF-71 (Fig. 4), consiste en un fragmento formado por cuatro ligantes

4,5-dicloroimidazol unidos un ion Zn^{2+} central a través de un nitrógeno de cada anillo. En la Tabla 1 se presentan los resultados de los cálculos efectuados para la optimización de la geometría, e incluyen la comparación con dos distintos valores de energía de corte. El uso de una energía de corte de 350 eV y del pseudopotencial Troller-Martin llevó a una estructura optimizada con un porcentaje de error menor al 5% en las longitudes de enlace y los ángulos respecto a los provenientes del análisis cristalográfico experimental del ZIF 71.

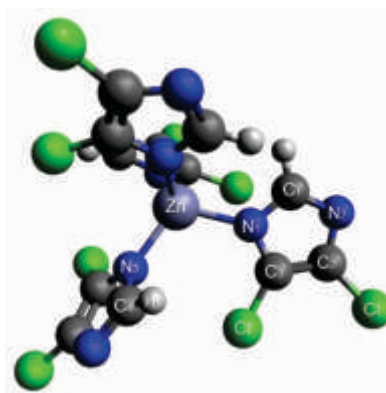


Fig. 4 Geometría optimizada del fragmento $Zn(dclIm)_4$.

Tabla 1. Condiciones de optimización del ZIF-71 y longitudes de enlace y ángulos de las geometrías optimizadas.

Datos	Simulación				Datos Experimentales ZIF-71
	1	2	3	4	
Energía de corte	250	250	350	350	
Pseudo-potenciales	Troller-Martin	Troller-Martin modificado	Troller-Martin	Troller-Martin modificado	
Energía (eV)		-9450.43	-9450.59	-9450.43	NA
Longitud Å	Zn-N	2.04	2.03	2.04	1.97
	C-Cl	1.71	1.71	1.71	1.7
	N-C(Cl)	1.36	1.36	1.36	1.36
Angulo °	N-Zn-N	110.15	110.03	110.08	107.95
	N-Zn-N	103.33	104.4	103.4	103.24
	N-C-Cl	124.28	124.3	124.23	120.28

Con los parámetros geométricos obtenidos en la optimización del ZIF-71, se optimizó la estructura del ZIF-71(ClBr). Los resultados de las longitudes de enlace y los ángulos de la geometría optimizada muestran una diferencia menor al 2 % en longitudes de enlace y ángulos presentes respecto al ZIF-71, por lo que es factible predecir que la estructura cristalina del ZIF-71(ClBr) es muy similar a la del ZIF-71 (Fig. 5).

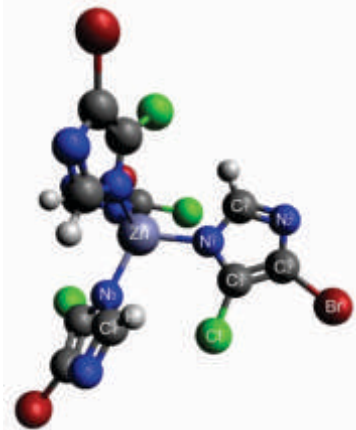


Fig. 5 Geometría optimizada del fragmento $Zn(BrClIm)_4$ del ZIF-71(ClBr).

Con el fin de encontrar la mayor energía de interacción entre el adsorbato (ZIF-71 y ZIF-71(ClBr)) y adsorbente en las dos orientaciones propuestas se estudiaron diferentes escenarios. Inicialmente realizó el cálculo de la energía de interacción a partir del sistema Zn-imidazolato y el metanol, manteniendo fijo el fragmento Zn-imidazolato y permitiendo solo el movimiento del metanol. Por otra parte, se permitió solo la movilidad de los dos anillos de imidazolato que interactúan directamente con el metanol manteniendo fijo el resto de la molécula. Finalmente se permitió la movilidad de todo el sistema. Los resultados obtenidos permitieron reconocer la necesidad del movimiento de al menos dos anillos de imidazolato adyacentes al metanol para generar una mejor interacción en el sistema.

En la Tabla 2 se muestran los resultados de las evaluaciones de las energías de interacción del metanol con el ZIF-71 y ZIF-71(ClBr) en las dos orientaciones del adsorbato. Se observó una mayor energía de interacción cuando el grupo hidroxilo (-11.8 y -12.7 kcal/mol, respectivamente) está orientado hacia el anillo de imidazolato (Fig. 6) en comparación con el grupo metilo (-4.8 y -4.79 kcal/mol, respectivamente). En la orientación del grupo hidroxilo hacia el MOF se observó una interacción del protón de grupo hidroxilo hacia el átomo N_2 del anillo del imidazolato con distancias de 2.94 y 2.55 Å, y al mismo tiempo una interacción del H_1 desde el anillo imidazolato adyacente con el oxígeno del grupo hidroxilo de aproximadamente 2.09 Å, esta última considerada como una interacción débil de puente de hidrógeno. Estas interacciones intramoleculares generaron una deformación en la molécula original debido a la reducción de ángulo diedro (N-Zn-N-C) en un 28 %. Por otra parte, las interacciones entre el metanol con las ZIF-71 y ZIF-71(ClBr), mediante el grupo metilo, no generan cambios significativos en la estructura original del fragmento analizado. Debido a que este estudio se llevó a cabo a nivel molecular tomando sólo el fragmento $Zn(imidazolato)_4$ que representa una unidad repetitiva de la estructura cristalina formada por una red tridimensional. La deformación observada requerida a nivel molecular queda impedida para generar las

interacciones de enlace hidrógeno observadas en la posición del hidroxilo hacia el ligante imidazolato [23].

Tabla 2. Energías de interacción, longitudes y ángulos de los sistemas adsorbato-adsorbente.

Datos	MOF			
	ZIF-71		ZIF-71(ClBr)	
Orientación del alcohol hacia el MOF	Alquilo	Hidroxilo	Alquilo	Hidroxilo
Energía de interacción Kcal/mol	-4.8	-11.76	-4.59	-12.74
Longitud Å	$MeOH-C-C_3(Br)$	3.95	3.32	3.82
	$MeOH-C-C_2(Cl)$	3.76	3.14	3.58
	H_1-O_{MeOH}		2.09	2.08
	$MeOH-C-N_2$	4.86	3.90	4.60
Angulo °	$(OH)H-N_2$		2.94	2.55
	N_3-Zn-N_1	112.3	110.4	111.1
Angulo diedro	$C_1-N_1(Zn)-C_2$	103.2	103.4	103.3
	$C_3-N_1-Zn-N_3$	111	80	106

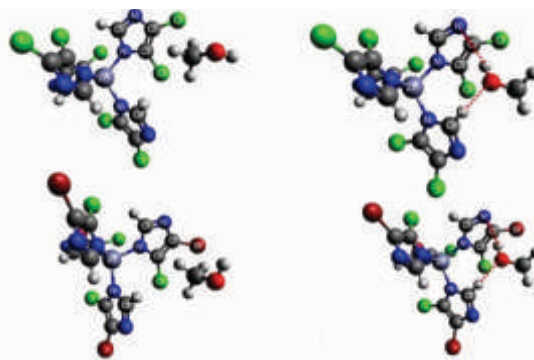


Fig. 6 Interacción ZIF-71 (arriba-izquierda) y ZIF-71 (ClBr) (abajo-izquierda) con orientación del grupo metilo del metanol hacia el MOF. Interacción ZIF-71 (arriba-derecha) y ZIF-71 (ClBr) (abajo-derecha) con orientación del grupo metilo del metanol hacia el MOF.

IV. Conclusiones

El estudio de simulación molecular del sistema de Zn-imidazolato con metanol mostró que la mayor energía de interacción se observó a través del grupo hidroxilo del metanol lo cual genera una deformación de la molécula original para generar interacciones de enlace tipo puente de hidrógeno con los átomos de nitrógeno e hidrógeno de los ligantes imidazolato del MOF. Debido a que este fragmento es solo una parte del compuesto tridimensional, la deformación observada a nivel molecular queda impedida cuando este fragmento es parte de la estructura del MOF. En la posición del alcohol a través del grupo metilo hacia el MOF, de menor energía de interacción, no se requiere que ocurra dicha deformación en la molécula. Por esta razón la orientación menos favorable en el sistema Zn-imidazolato analizado corresponderá a la orientación más factible del metanol hacia superficies del ZIF-71 y ZIF-71(ClBr) con energías de interacción acordes a una fisisorción (<40 kJ/mol) [24].

La especificidad de la orientación del metanol hacia el Zn-imidazolato encontrada en este estudio, representa un avance en la descripción del mecanismo de adsorción, ya que muestra de forma detallada los grupos funcionales que participan en las interacciones y la comparación de su estabilidad en función de su posición.

V. Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México perteneciente a red de laboratorios nacionales CONACYT, por los recursos computacionales, el apoyo y la asistencia técnica otorgados en el Proyecto 202003049N.

VI. Referencias

- 1 H. Javanmardi, A. Abbasi and H. Bagheri, *Analytica Chimica Acta*, 2020, **1125**, 231–246.
- 2 H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, DOI:10.1126/science.1230444.
- 3 Y. V. Kaneti, S. Dutta, M. S. A. Hossain, M. J. A. Shiddiky, K. L. Tung, F. K. Shieh, C. K. Tsung, K. C. W. Wu and Y. Yamauchi, *Advanced Materials*, 2017, **29**, 1700213.
- 4 Y. R. Lee, M. S. Jang, H. Y. Cho, H. J. Kwon, S. Kim and W. S. Ahn, *Chemical Engineering Journal*, 2015, **271**, 276–280.
- 5 M. Jian, B. Liu, R. Liu, J. Qu, H. Wang and X. Zhang, *RSC Advances*, 2015, **5**, 48433–48441.
- 6 H. A. Alalwan, A. H. Alminshid and H. A. S. Aljaafari, *Renewable Energy Focus*, 2019, **28**, 127–139.
- 7 S. Mukherjee, S. Sharma and S. K. Ghosh, *APL Materials*, 2019, **7**, 050701.
- 8 K. Zhang, R. P. Lively, M. E. Dose, A. J. Brown, C. Zhang, J. Chung, S. Nair, W. J. Koros and R. R. Chance, *Chemical Communications*, 2013, **49**, 3245–3247.
- 9 F. Zhang, X. Sang, X. Tan, C. Liu, J. Zhang, T. Luo, L. Liu, B. Han, G. Yang and B. P. Binks, *Langmuir*, 2017, **33**, 12427–12433.
- 10 Y. H. Wang, Q. Shi, H. Xu and J. X. Dong, *RSC Advances*, 2016, **6**, 18052–18059.
- 11 K. Zhang, A. Nalaparaju, Y. Chen and J. Jiang, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, **16**, 9643–9655.
- 12 A. Nalaparaju, X. S. Zhao and J. W. Jiang, *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**, 11542–11550.
- 13 S. Calero and P. Gómez-Álvarez, *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, **119**, 23774–23780.
- 14 A. Nalaparaju, X. S. Zhao and J. W. Jiang, *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**, 11542–11550.
- 15 S. Bhattacharyya, K. C. Jayachandrababu, Y. Chiang, D. S. Sholl and S. Nair, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2017, **5**, 9467–9476.
- 16 K. Zhang, R. P. Lively, M. E. Dose, A. J. Brown, C. Zhang, J. Chung, S. Nair, W. J. Koros and R. R. Chance, *Chemical Communications*, 2013, **49**, 3245–3247.
- 17 N. Tiempos-Flores, E. Hernández-Fernández, A. Rico-Barragan, J. Raziel Álvarez, I. Juárez-Ramírez, M. A. Garza-Navarro, J. Rodríguez-Hernández, A. Fonseca-García, D. J. Michaelis and N. E. Davila-Guzman, *Polyhedron*, 2022, **217**, 115736.
- 18 R. P. Lively, M. E. Dose, J. A. Thompson, B. A. McCool, R. R. Chance and W. J. Koros, *Chemical Communications*, 2011, **47**, 8667.
- 19 K. Zhang, L. Zhang and J. Jiang, *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**, 25628–25635.
- 20 Z. Qiao, Z. Wang, C. Zhang, S. Yuan, Y. Zhu and J. Wang, *AIChE Journal*, 2012, **59**, 215–228.
- 21 J. Wang, J. Wu, B. Zheng, J. Wang, Q. Shi and J. Dong, *Chemical Engineering Science*, 2022, **248**, 117251.
- 22 R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2008, **319**, 939–943.
- 23 R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2008, **319**, 939–943.
- 24 G. T. Glover and B. Mu, *Gas Adsorption in Metal-Organic Frameworks*, CRC Press, Florida, 2019.



Metal-organic frameworks as adsorbents for impurities of biogas

Sandra Pioquinto-García, Norma Tiempos-Flores, Alan A. Rico-Barragan, Nancy Elizabeth Dávila-Guzmán*

Universidad Autónoma de Nuevo León, UANL, Facultad de Ciencias Químicas, Av. Universidad S/N, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, CP 66455, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Available online 4 April 2021

Keywords:

Adsorption
Biogas
Metal-organic framework
Purification

ABSTRACT

Biogas is an alternative energy source that has been promoted to reduce the environmental impact of fossil fuels. Because biogas contains impurities such as CO₂, H₂S, volatile organic compounds, water vapor, and ammonia, the calorific value of the biogas is reduced, and direct use causes corrosion/abrasion of the combustion equipment. This review focused on the recent generation materials known as metal-organic frameworks (MOFs) used as adsorbents for biogas impurities. In general, MOFs showed high adsorption capacity for individual compounds and good selectivity in impurities mixtures. An extensive exploration of MOF was also found for CO₂ capture but to a lesser extent for other biogas impurities.

© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Selection and peer-review under responsibility of the scientific committee of the International Conference on Advances in Material Science and Chemistry – 2020.

1. Introduction

The use of renewable energies has become a priority for different countries due to the interest in caring for the planet earth and the positive economic impacts that can be achieved with exploiting this type of energy. Biogas is one of the renewable energies achieved by decomposing organic matter in an environment without oxygen. It can be produced in sanitary landfills, wastewater treatment plants, and agricultural/forest residues deposits [1]. The International Energy Agency (IEA) pointed out that in 2018 the production of biomethane and biogas in the world was 35 million tons of oil equivalent (Mtoe) [1]. The IEA also noted that the leading biogas producers worldwide are Europe, the People's Republic of China, and the United States. The largest biogas market worldwide has been the European one, mainly in heat generation, since in 2015 they produced 127 TJ of heat and 61 TWh of electricity [2].

Furthermore, two-thirds of the production capacity comes exclusively from Germany [3]. In this sense, Germany has positioned itself as number one in biogas production and consumption with 10,971 biogas plants that produce agricultural biogas (92%) and generate, for the most part, electricity (63%) [4]. Germany has also taken advantage of biogas and biomethane combined heat and power (CHP) applications, heat supply, and transportation [5].

Biogas is made up of ~ 61% methane, ~34% carbon dioxide, and < 5% minor compounds such as water vapor, hydrogen sulfide,

volatile organic compounds (VOCs), ammonia, etc. [6] Directly, biogas can be used for cooking. Still, a vital part of its greater use is eliminating compounds other than methane since these cause corrosion and breakage of the metal parts of the combustion system [7]. For this, the biogas can go through different stages of the cleaning process [3]. Once these constituents are eliminated, the quality and calorific potential of biomethane is improved. It can be replaced in services that commonly use fossil fuels such as transport, electricity generation, and heat [8].

In addition to public policies, the success in substituting fossil fuels for biomethane is marked by improvements in the biogas cleaning process [7]. The cleaning process include eliminating carbon dioxide (biogas upgrading), hydrogen sulfide, water vapor, VOCs, etc. (biogas cleaning) [7], using technologies such as cryogenics [9], biotrickling filters [10], adsorption [11,12], biological processes [13], condensation [14], membrane separation [15] and, absorption [16]. One of the most widely used technologies is adsorption. Adsorption consists of the retention of particles, atoms, molecules, or ions (adsorbates) on the surface of the material (adsorbent) [17]. Among the commonly used adsorbents are activated carbons [18,19], zeolites [20,21], alumina [14] and, magnesium oxide [22]. Porous coordination polymers (PCP) have also been studied as adsorbents for biogas impurities, such as metal-organic frameworks (MOFs) [23]. MOFs are characterized by being porous materials with high selectivity and processing capacity, mainly endowed by a high surface area, pore volumes [24] and, stability [25]. MOFs are porous crystalline structures formed from groups of metals united with organic linkers [26]. Through a bibliographic search and under our knowledge, this work summarizes the latest

* Corresponding author.

E-mail address: nancy.davilagz@uanl.edu.mx (N.E. Dávila-Guzmán).

in CO₂ capture research for the improvement and use of biomethane and the capture of biogas impurities using MOFs to potentiate its use energy source.

1.1. CO₂ capture

Three adsorption techniques can carry out for CO₂ capture. 1) Temperature swing adsorption (TSA), 2) pressure swing adsorption (PSA), and vacuum swing adsorption (VSA) (Fig. 1). TSA is the technique that uses an increase in adsorption temperature to desorb CO₂ from the packed bed. PSA is the technique where high pressure is used to adsorb CO₂ in the packed bed; it is then depressurized to release CO₂ at atmospheric pressure and re-pressurized utilizing a portion of product gas (low CO₂ concentration gas). PSA has a variant called vacuum swing adsorption (VSA), which uses vacuum pressure to desorb CO₂ and purge the packed column [17].

Millward A. R. and Yaghi O. M. [30] described an effective adsorbent's characteristics in eliminating CO₂: a material with a periodic-reversible structure and easy chemical functionalization. Furthermore, Canevesi et al. [31] noted that the adsorbent must be easily regenerated and high selectivity. This set of features can be provided by MOF. Cavenati et al. [32] studied MOF Cu-BTC tablets for carbon dioxide/methane separation for biogas enhancement. The result showed that the adsorbent had a very high selectivity ranging from 4–6 to 0.1–3.0 bar, an adsorption capacity of 6.6 mol/kg CO₂ (at 2.5 bar and 303 K), and that regeneration could be with a slight vacuum < 0.1 bar, using vacuum pressure swing adsorption. Wu et al. [33] employed the MOF-508b and compared it to sieve 3 K molecular carbon (CMS-3 K) and 13X zeolite in the modified Skarstrom type PSA process of the biogas improvement, using pressures of (4–12) bar. The results showed that the purity of CH₄ is higher with increasing adsorption pressure, but the amount of CH₄ recovered decreases. And in particular, the simulation pointed out that MOF-508b has the lowest power consumption than the rest of the materials.

Composites are made up of different components that combine all their properties with meeting the desired objective (gas separation, adsorption, etc.) [34]. Such is the case of ZIF-7, which was improved with the insertion of amino groups and later deposited in mixed matrix membranes (MMMs) of crosslinked polyethylene oxide [35], tested at 5 bar and 35 °C, which resulted in improved selectivity, permeability, and operational stability of the rubber polymer membrane in CO₂/CH₄ separation. The same was observed by Sánchez-Laínez et al. [36] who used as fillers ZIF-8, MIL-101 (Cr), UiO-66, and ZIF-7/8 in MMMs of Pebax® 1657 layer supported on polyimide P84 and polytrimethylsilylpropyne, at pressures of (3–5) bar and 35 °C. Sampaio et al. [37] worked with a membrane of poly([Pyr₁₁][Tf₂N]) and [C₂ mim][BETI] IL with MOF-5 (IRMOF-1) prepared by the solvent evaporation technique, the result showed that the incorporation of MOF-5 in MMMs decreases the CO₂/CH₄ selectivity to 88%, probably due to the cavity size of MOF-5 (Fig. 2). Sabetghadam et al. [38], studied a mixed matrix mem-

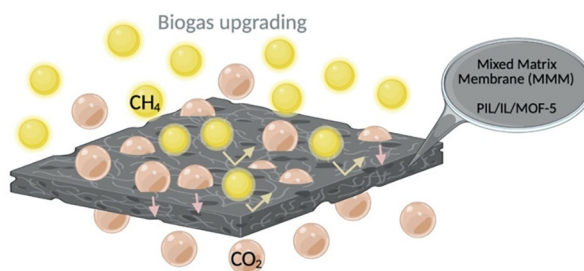


Fig. 2. Composites called MMM for the separation of CO₂. Adapted from ref. [37]

branes comprising NH₂-MIL-53 (Al) called NH₂-MIL-53 (Al) @Matrimid MMMs for studied the influence of the morphology of the fillers. They used MOF in the form of nanoparticles (NP), nanorods (NR) and microneedles (MN). The result showed that the membrane with NP increased the permeability of CO₂, possibly to the better breaking of the polymer chains with NP than with NR and MN. Increasing the MOF loading from 8 to 16% decreased CO₂ permeability due to pore blockage and the rigidity of polymer chains around the fillers. They evaluated a 6FDA-DAM membrane and the same NH₂-MIL-53(Al) nanoparticles, and the results showed that the increase from 0 to 20 wt% increased the permeability of CO₂. Other studies that included working with MOFs and MMMs are [39–42].

Another way that CO₂/CH₄ selectivity has been tested in MOF is through the carbon dioxide and methane isotherms. Like the work carried out by Shen et al. [43], in which they tried the MOF UTSA graphene oxide (GO) and obtained adsorption of 81 cm³ g⁻¹ of CO₂ and 11 cm³ g⁻¹ of CH₄ at 296 K and 1 atm [43], which was slightly lower than the values of UTSA-16 with 96 cm³g⁻¹ and 12 cm³g⁻¹ for CH₄ and CO₂, however the selectivity of CO₂/CH₄, by using the ideal adsorbed solution theory (IAST), was 114.4. On the other hand, Liu et al. [44] reported measurements of 16.8 and 3.4 cm³ (STP) g⁻¹ at 1 atm and 298 K for CO₂ and CH₄ using the MOF [Eu₃L₂(OH)(DMF)_{0.22}(H₂O)_{5.78}]; furthermore, the CO₂/CH₄ selectivity for mixtures of 50:50 and 5:95 were 16.7 and 11.4, this MOF also resulted with high sensitivity for Fe³⁺, Cr₂O₇²⁻, and high fluorescence detection.

In addition to various studies on the selectivity of MOF in CO₂/CH₄ gas mixtures for natural biogas upgrading [45–50], adsorption capacities of pure CO₂ in MOF have been reported at pressures of < 3 bar and temperatures between 20 and 40 °C [51]. There are also studies of CO₂ capture and storage with MOF as part of the exploration of advanced materials to help solving the problems of global climate change and greenhouse gas emissions, Jiang-Rong et al., address the separation and adsorption experiments with gas mixtures such as CO₂/N₂, CO₂/H₂, CO₂/CO, y CO₂/Ar [52].

1.2. H₂S capture

H₂S capture can be done by two routes, dry or wet. The first can include technologies such as photocatalytic oxidation, ozonation, and adsorption processes. The damp method includes absorption, biological and catalytic oxidation processes; however, for simplicity, less pollution, lower energy consumption, etc., the dry route is preferred [53,54].

MOFs used as H₂S adsorbents have also presented challenges such as destruction of the structure and incomplete regeneration of the adsorbent [23].

Sokhanvaran et al. [55] studied MOF MIL-47 and MIL-47-X (X= -OH and -OCH₃) with H₂S adsorption isotherm at 303 K; they observed that the three materials were saturated at 0.1 bar, in addition to showing a higher affinity for H₂S than for CO₂; due to

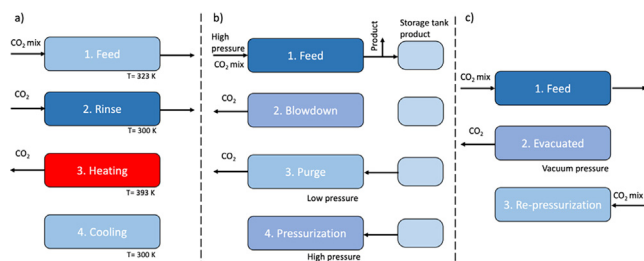


Fig. 1. Schemes for a) Temperature swing adsorption (TSA), 2) pressure swing adsorption (PSA), and vacuum swing adsorption (VSA). Adapted from Refs. [27–29].

more significant interaction of H₂S molecules with the polar functional groups of the adsorbent. Bhatt et al. [56] studied the MOF Y-FTZB-fcu-MOF, Y-1,4-NDC-fcu-MOF, and Y-fum-fcu-MOF based on rare earth for the elimination of H₂S, they used a continuous adsorption system with a gas mixture (5%H₂S/5%CO₂/90%CH₄). The results showed that as the specific surface area and pore volume tended to Y-FTZB-fcu-MOF > Y-fum-fcu-MOF > Y-NDC-fcu-MOF, the 5% H₂S adsorption increased because H₂S grew to interact favorably with narrow pore structures, furthermore, the three MOFs were regenerated at temperatures between 25 and 50 °C.

Certain MMMs have shown selectivity towards H₂S and some MOFs have desirable gas separation characteristics; therefore MOF can be used as inorganic fillers to increase the permeability and selectivity of MMMs [57,58]. Kanehashi et al. [57], studied the effect of the gases H₂S, SO₂ and NO, on three MMMs, of which two of them contained fillers of ZIF-8 and HKUST-1. The results showed that the HKUST-1 polymeric membrane had low H₂S permeability due to irreversible adsorption within the MOF pores; concerning the membrane with ZIF-8, they observed that the selectivity towards H₂S dropped drastically due to the collapse of the MOF structure and the pathways through the polymeric membrane were blocked. Besides, this membrane at 200 °C achieves incomplete regeneration (25% recovery); the authors conclude that these two MOF membranes were not stable. On the other hand, Jadhav et al. [58], elaborated a poly (ether-urethane-urea) (PEUU) MMMs with MOF UiO-66-NH₂ particles. They founded that the MOF particles were uniformly dispersed and the elements Zr, O, Cl, and C, confirmed the presence of MOF in the membrane, so that it could be a candidate for H₂S adsorption.

1.3. Other compounds: HCl and siloxane

Gargiulo et al. (2018) [59], studied the MOF MIL-101 functionalized with amines as a fully regenerable HCl adsorbent. The results showed that the adsorption decreases as the temperature increases, the adsorption capacity of 6.3 mol/kg was obtained at 298 K and of 2.2 mol/kg at 343 K, in addition to confirming that the groups amines improve the adsorption capacity of MIL-101 and that it is regenerable at <298 K in vacuum. On the other hand, the siloxanes, which are a type of volatile organic compounds, have been studied by Mito-oka et al. [60] using the MOF DUT-4. The results showed that at a concentration of 5 ppm of siloxane D4 at 50% relative humidity and room temperature, DUT-4 has strong selectivity attributed to strong hydrophobicity and chemical interactions with siloxane. Furthermore, Gargiulo et al. [61] explored the MOF MIL-101 on siloxane D4 adsorption by thermogravimetry at 298, 318 and 338 K. The results showed that the adsorption capacity of MIL-101 decreased with increasing temperature, from 3.2 mol/kg at 298 K to 2.7 mol/kg at 338 K. Also, they confirmed a complete regeneration of MOF under vacuum at 423 K.

2. Concluding remarks

The capture of CO₂ has been widely studied using MOF for cleaning and upgrading biogas. A voluminous variety of experiments with single gas and also synthetic biogas were found. Besides, the immobilization of MOF particles in polymeric membranes has been proposed to improve the selectivity of CO₂ and H₂S capture. On the other hand, few works were found to capture the minority compounds of the biogas. There are short reports for HCl and siloxanes, but other compounds such as ammonia, toluene, hexane, and more volatile organic compounds remain.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

We would like to gratefully acknowledge to Facultad de Ciencias Químicas, UANL and Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (Scholarship number 781451).

References

- [1] International Energy Agency, "Outlook for biogas and biomethane, Prospects for organic growth," Mar. 19, 2020. <https://webstore.iea.org/outlook-for-biogas-and-biomethane> (accessed Nov. 17, 2020).
- [2] H. Şenol, H. Zenk, Determination of the biogas potential in cities with hazelnut production and examination of potential energy savings in Turkey, *Fuel* 270 (2020) 117577, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117577>.
- [3] C. Schmid, T. Horschig, A. Pfeiffer, N. Szarka, D. Thrän, Biogas upgrading: a review of national biomethane strategies and support policies in selected countries, *Energies* 12 (19) (2019) 3803, <https://doi.org/10.3390/en12193803>.
- [4] M.J. Stolarski, K. Warmiński, M. Krzyżaniak, E. Olba-Zięty, M. Akinca, Bioenergy technologies and biomass potential vary in Northern European countries, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 133 (2020) 110238, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110238>.
- [5] J. Daniel-Gromke et al., Current developments in production and utilization of biogas and biomethane in Germany, *Chem. Ing. Tech.* 90 (1–2) (2018) 17–35, <https://doi.org/10.1002/cite.201700077>.
- [6] G. Vilardi, C. Bassano, P. Deiana, N. Verdone, Exergy and energy analysis of three biogas upgrading processes, *Energy Convers. Manag.* 224 (2020) 113323, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113323>.
- [7] R. Kapoor, P. Ghosh, B. Tyagi, V.K. Vijay, V. Vijay, I.S. Thakur, H. Kamyab, D.D. Nguyen, A. Kumar, Advances in biogas valorization and utilization systems: a comprehensive review, *J. Clean. Prod.* 273 (2020) 123052, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123052>.
- [8] D. Díaz-Vázquez, S.C. Alvarado-Cummings, D. Meza-Rodríguez, C. Senés-Guerrero, J. de Anda, M.S. Gradilla-Hernández, Evaluation of biogas potential from livestock manures and multicriteria site selection for centralized anaerobic digester systems: The Case of Jalisco, México, *Sustainability* 12 (9) (2020) 3527, <https://doi.org/10.3390/su12093527>.
- [9] M. Mehrpooya, B. Ghorbani, A. Manizadeh, Cryogenic biogas upgrading process using solar energy (process integration, development, and energy analysis), *Energy* 203 (2020) 117834, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117834>.
- [10] H. Huynh Nhut, V. Le Thi Thanh, and L. Tran Le, "Removal of H₂S in biogas using biotrickling filter: Recent development," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 144, pp. 297–309, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.psep.2020.07.011.
- [11] N. Chouikhi, F. Brandani, P. Pullumbi, P. Perre, F. Puel, Biomethane production by adsorption technology: new cycle development, adsorbent selection and process optimization, *Adsorption* 26 (8) (2020) 1275–1289, <https://doi.org/10.1007/s10450-020-00250-3>.
- [12] C. Costa, M. Cornacchia, M. Pagliero, B. Fabiano, M. Vocciante, A.P. Reverberi, Hydrogen sulfide adsorption by iron oxides and their polymer composites: a case-study application to biogas purification, *Materials* 13 (21) (2020) 4725, <https://doi.org/10.3390/ma13214725>.
- [13] B. Miyawaki, A.B. Mariano, J.V.C. Vargas, W. Balmant, A.C. Defrancheschi, D.O. Corrêa, B. Santos, N.F.H. Selesu, J.C. Ordóñez, V.M. Kava, Microalgae derived biomass and bioenergy production enhancement through biogas purification and wastewater treatment, *Renew. Energy* 163 (2021) 1153–1165, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.09.045>.
- [14] E. Ryckebosch, M. Drouillon, H. Vervaeren, Techniques for transformation of biogas to biomethane, *Biomass Bioenergy* 35 (5) (2011) 1633–1645, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.02.033>.
- [15] J. Peppers, Y. Li, J. Xue, X. Chen, C. Alaimo, L. Wong, T. Young, P.G. Green, B. Jenkins, R. Zhang, M.J. Kleeman, Performance analysis of membrane separation for upgrading biogas to biomethane at small scale production sites, *Biomass Bioenergy* 128 (2019) 105314, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105314>.
- [16] D. Marín, A.A. Carmona-Martínez, S. Blanco, R. Lebrero, R. Muñoz, Innovative operational strategies in photosynthetic biogas upgrading in an outdoors pilot scale algal-bacterial photobioreactor, *Chemosphere* 264 (2021) 128470, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128470>.
- [17] K. Zhou, S. Chaemchuen, and F. Verpoort, "Alternative materials in technologies for Biogas upgrading via CO₂ capture," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 79, pp. 1414–1441, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.05.198.
- [18] D. Papurello, S. Silvestri, A. Lanzini, Biogas cleaning: trace compounds removal with model validation, *Sep. Purif. Technol.* 210 (2019) 80–92, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.081>.
- [19] D. Papurello, M. Gandiglio, A. Lanzini, Experimental Analysis and Model Validation on the Performance of Impregnated Activated Carbons for the

- Removal of Hydrogen Sulfide (H₂S) from Sewage Biogas, Processes 7 (9) (2019) 548, <https://doi.org/10.3390/pr7090548>.
- [20] V. Paolini, F. Petracchini, E. Guerriero, A. Bencini, S. Drigo, Biogas cleaning and upgrading with natural zeolites from tuffs, Environ. Technol. 37 (11) (2016) 1418–1427, <https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1118557>.
- [21] V. Paolini, F. Petracchini, M. Carnevale, F. Gallucci, M. Perilli, G. Esposito, M. Segreto, L.G. Occulti, D. Scaglione, A. Ianniello, M. Frattoni, Characterisation and cleaning of biogas from sewage sludge for biomethane production, J. Environ. Manage. 217 (2018) 288–296, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.113>.
- [22] E. Finocchio, G. Garuti, M. Baldi, G. Busca, Decomposition of hexamethylcyclotrisiloxane over solid oxides, Chemosphere 72 (11) (2008) 1659–1663, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.05.032>.
- [23] A. Peluso, N. Gargiulo, P. Aprea, F. Pepe, D. Caputo, Nanoporous Materials as H₂ S adsorbents for biogas purification: a review, Sep. Purif. Rev. 48 (1) (2019) 78–89, <https://doi.org/10.1080/15422119.2018.1476978>.
- [24] J. Wang, J. Li, M. Gao, X. Zhang, Recent advances in covalent organic frameworks for separation and analysis of complex samples, TrAC Trends Anal. Chem. 108 (2018) 98–109, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.07.013>.
- [25] T. Saeed, A. Naeem, I. Ud Din, M.A. Alotaibi, A.I. Alharthi, I. Wali Khan, N. Huma Khan, T. Malik, Structure, nomenclature and viable synthesis of micro/nanoscale metal organic frameworks and their remarkable applications in adsorption of organic pollutants, Microchem. J. 159 (2020) 105579, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105579>.
- [26] O. M. Yaghi, M. J. Kalmutzki, and C. S. Diercks, Introduction to Reticular Chemistry, 2019.
- [27] R. Ivo, D. Pavel, Pressure swing adsorption: analytical solution for optimum purge, Chem. Eng. Sc. 48 (1993) 723–734, [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(93\)80139-H](https://doi.org/10.1016/0009-2509(93)80139-H).
- [28] R. Ben-Mansour, N.A.A. Qasem, An efficient temperature swing adsorption (TSA) process for separating CO₂ from CO₂/N₂ mixture using Mg-MOF-74, Energy Convers. Manag. 156 (2018) 10–24, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.11.010>.
- [29] Yangyang Jiang, Jianghua Ling, Penny Xiao, Yingdian He, Qinghu Zhao, Zheng Chu, Yingshu Liu, Ziyi Li, Paul A. Webley, Simultaneous biogas purification and CO₂ capture by vacuum swing adsorption using zeolite NaUSY, Chem. Eng. J. 334 (2018) 2593–2602, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.090>.
- [30] Andrew R. Millward, Omar M. Yaghi, Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature, J. Am. Chem. Soc. 127 (51) (2005) 17998–17999, <https://doi.org/10.1021/ja0570032>.
- [31] R. L. S. Canevesi, K. A. Andreassen, E. A. da Silva, C. E. Borba, and C. A. Grande, "Pressure Swing Adsorption for Biogas Upgrading with Carbon Molecular Sieve," Ind. Eng. Chem. Res., vol. 57, no. 23, pp. 8057–8067, Jun. 2018, doi: 10.1021/acs.iecr.8b00996.
- [32] S. Cavenati, C.A. Grande, A.E. Rodrigues, C. Kiener, U. Müller, Metal organic framework adsorbent for biogas upgrading, Ind. Eng. Chem. Res. 47 (16) (2008) 6333–6335, <https://doi.org/10.1021/ie8005269>.
- [33] B. Wu, X. Zhang, Y. Xu, D. Bao, S. Zhang, Assessment of the energy consumption of the biogas upgrading process with pressure swing adsorption using novel adsorbents, J. Clean. Prod. 101 (2015) 251–261, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.03.082>.
- [34] N. Stock, S. Biswas, Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites, Chem. Rev. 112 (2) (2012) 933–969, <https://doi.org/10.1021/cr200304e>.
- [35] L. Xiang, L. Sheng, C. Wang, L. Zhang, Y. Pan, Y. Li, Amino-Functionalized ZIF-7 Nanocrystals: Improved Intrinsic Separation Ability and Interfacial Compatibility in Mixed-Matrix Membranes for CO₂/CH₄ Separation, Adv. Mater. 29 (32) (2017) 1606999, <https://doi.org/10.1002/adma.201606999>.
- [36] J. Sánchez-Laínez, I. Gracia-Guillén, B. Zornoza, C. Téllez, J. Coronas, Thin supported MOF based mixed matrix membranes of Pebax® 1657 for biogas upgrade, New J. Chem. 43 (1) (2019) 312–319, <https://doi.org/10.1039/c8nj04769c>.
- [37] A.M. Sampaio, A.R. Nabais, L.C. Tomé, L.A. Neves, Impact of MOF-5 on pyrrolidinium-based poly(ionic liquid)/ionic liquid membranes for biogas upgrading, Ind. Eng. Chem. Res. 59 (1) (2020) 308–317, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b04206>.
- [38] Anahid Sabetghadam, Beatriz Seoane, Damla Keskin, Nicole Duim, Tania Rodenas, Salman Shahid, Sara Sorribas, Clément Le Guillouzer, Guillaume Clet, Carlos Tellez, Marco Daturi, Joaquin Coronas, Freek Kapteijn, Jorge Gascon, Metal organic framework crystals in mixed-matrix membranes: impact of the filler morphology on the gas separation performance, Adv. Funct. Mater. 26 (18) (2016) 3154–3163, <https://doi.org/10.1002/adfm.201505352>.
- [39] Muhanned R. Khdhayyer, Elisa Esposito, Alessio Fuoco, Marcello Monteleone, Lidietta Giorno, Johannes C. Jansen, Martin P. Attfield, Peter M. Budd, Mixed matrix membranes based on UiO-66 MOFs in the polymer of intrinsic microporosity PIM-1, Sep. Purif. Technol. 173 (2017) 304–313, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.09.036>.
- [40] H. Gong, T.H. Nguyen, R. Wang, T.-H. Bae, Separations of binary mixtures of CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ with mixed-matrix membranes containing Zn(pyz)₂ (SiF6) metal-organic framework, J. Membr. Sci. 495 (2015) 169–175, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.08.018>.
- [41] H. Gong, C.Y. Chuah, Y. Yang, T.-H. Bae, High performance composite membranes comprising Zn(pyz)₂ (SiF6) nanocrystals for CO₂/CH₄ separation, J. Ind. Eng. Chem. 60 (2018) 279–285, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.11.014>.
- [42] Youdong Cheng, Yunpan Ying, Linzhi Zhai, Guoliang Liu, Jinqiao Dong, Yuxiang Wang, Mark Prasath Christopher, Sichang Long, Yaxin Wang, Dan Zhao, Mixed matrix membranes containing MOF@COF hybrid fillers for efficient CO₂/CH₄ separation, J. Membr. Sci. 573 (2019) 97–106, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.11.060>.
- [43] Yangcan Shen, Ziyin Li, Lihua Wang, Yingxiang Ye, Qing Liu, Xiuling Ma, Qianhuo Chen, Zhangjing Zhang, Shengchang Xiang, Cobalt-citrate framework armored with graphene oxide exhibiting improved thermal stability and selectivity for biogas decarburization, J. Mater. Chem. A 3 (2) (2015) 593–599, <https://doi.org/10.1039/C4TA04770B>.
- [44] Jian-Qiang Liu, Gao-Peng Li, Wei-Cong Liu, Qing-Lin Li, Bao-Hong Li, Robert W. Gable, Lei Hou, Stuart R. Batten, Two Unusual Nanocage-Based Ln-MOFs with Triazole Sites: Highly Fluorescent Sensing for Fe³⁺ and Cr₂O₇²⁻, and Selective CO₂ Capture, ChemPlusChem 81 (12) (2016) 1299–1304, <https://doi.org/10.1002/cplu.v81.12.1002/cplu.201600289>.
- [45] P. Billemont, N. Heymans, P. Normand, G. De Weireld, IAST predictions vs co-adsorption measurements for CO₂ capture and separation on MIL-100 (Fe), Adsorption 23 (2–3) (2017) 225–237, <https://doi.org/10.1007/s10450-016-9825-6>.
- [46] Cheng-Xia Chen, Shao-Ping Zheng, Zhang-Wen Wei, Chen-Chen Cao, Hai-Ping Wang, Dawei Wang, Ji-Jun Jiang, Dieter Fenske, Cheng-Yong Su, A robust metal-organic framework combining open metal sites and polar groups for methane purification and CO₂/fluorocarbon capture, Chem. - Eur. J. 23 (17) (2017) 4060–4064, <https://doi.org/10.1002/chem.v23.17.1002/chem.201606038>.
- [47] Jack H. Aldrich, Savannah M. Roussel, Melissa L. Yang, Stephanie M. Araiza, Fangyuan Tian, Adsorptive separation of methane from carbon dioxide by Zeolite@ZIF composite, Energy Fuels 33 (1) (2019) 348–355, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03484>.
- [48] Dong Wu, Caiping Liu, Jiayue Tian, Feilong Jiang, Daqiang Yuan, Qihui Chen, Maohun Hong, Acid-base-resistant metal-organic framework for size-selective carbon dioxide capture, Inorg. Chem. 59 (18) (2020) 13542–13550, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01912>.
- [49] O. Shekhat, Y. Belmabkhout, K. Adil, P.M. Bhatt, A.J. Cairns, M. Eddaoudi, A facile solvent-free synthesis route for the assembly of a highly CO₂ selective and H₂ S tolerant NiSIFSIX metal-organic framework, Chem. Commun. 51 (71) (2015) 13595–13598, <https://doi.org/10.1039/C5CC04487A>.
- [50] P. Zarabadi-Poor, T. Rocha-Rinza, A detailed atomistic molecular simulation study on adsorption-based separation of CO₂ using a porous coordination polymer, RSC Adv. 8 (26) (2018) 14144–14151, <https://doi.org/10.1039/C8RA01408F>.
- [51] S. Chaemchuen, N.A. Kabir, K. Zhou, F. Verpoort, Metal-organic frameworks for upgrading biogas via CO₂ adsorption to biogas green energy, Chem. Soc. Rev. 42 (24) (2013) 9304, <https://doi.org/10.1039/c3cs60244c>.
- [52] J.-R. Li, J. Sculley, H.-C. Zhou, Metal-organic frameworks for separations, Chem. Rev. 112 (2) (2012) 869–932, <https://doi.org/10.1021/cr200190s>.
- [53] Yan Wang, Zhuliang Wang, Yangxian Liu, Oxidation adsorption of gaseous H₂ S using fenton-like advanced oxidation systems, Energy Fuels 32 (11) (2018) 11289–11295, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02657>.
- [54] D. Liu, B. Li, J. Wu, Y. Liu, Sorbents for hydrogen sulfide capture from biogas at low temperature: a review, Environ. Chem. Lett. 18 (1) (2020) 113–128, <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00925-6>.
- [55] V. Sokhanvaran, M. Gomar, S. Yeganegi, H₂S separation from biogas by adsorption on functionalized MIL-47-X (X = –OH and –OCH₃): a simulation study, Appl. Surf. Sci. 479 (2019) 1006–1013, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.152>.
- [56] Prashant M. Bhatt, Youssef Belmabkhout, Ayalew H. Assen, Łukasz J. Wesolowski, Hao Jiang, Amandine Cadiau, Dong-Xu Xue, Mohamed Eddaoudi, Isoreticular rare earth fcu -MOFs for the selective removal of H₂ S from CO₂ containing gases, Chem. Eng. J. 324 (2017) 392–396, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.008>.
- [57] S. Kanehashi, A. Aguiar, H.T. Lu, G.Q. Chen, S.E. Kentish, Effects of industrial gas impurities on the performance of mixed matrix membranes, J. Membr. Sci. 549 (2018) 686–692, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.10.056>.
- [58] N. Jadhav, S. Nirmal Kumar, P.S. Tanvidkar, B.V.R. Kuncharam, Synthesis and characterization of mixed-matrix material of Zirconium based metal organic framework (MOF: UiO-66-NH₂) and poly(ether-urethane-urea), Mater. Today Proc. 28 (2020) 734–738, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.289>.
- [59] Nicola Gargiulo, Antonio Peluso, Paolo Aprea, Luca Micoli, Angelo Ausiello, Maria Turco, Ottavio Marino, Raffaele Cioffi, Elio Jannelli, Domenico Caputo, Use of a Metal Organic Framework for the Adsorptive Removal of Gaseous HCl: A New Approach for a Challenging Task, ACS Appl. Mater. Interfaces 10 (17) (2018) 14271–14275, <https://doi.org/10.1021/acsami.8b03007>.
- [60] Yasuko Mito-oka, Satoshi Horike, Yusuke Nishitani, Tadao Masumori, Munehiro Inukai, Yuh Hijikata, Susumu Kitagawa, Siloxane D4 capture by hydrophobic microporous materials, J. Mater. Chem. A 1 (27) (2013) 7885, <https://doi.org/10.1039/c3ta11217a>.
- [61] Nicola Gargiulo, Antonio Peluso, Paolo Aprea, Ottavio Marino, Raffaele Cioffi, Elio Jannelli, Stefano Cimino, Luciana Lisi, Domenico Caputo, Chromium-based MIL-101 metal organic framework as a fully regenerable D4 adsorbent for biogas purification, Renew. Energy 138 (2019) 230–235, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.01.096>.