

Preparación de un material híbrido adsorbente

Aguilar-González Luis Faith², Rivera-Montenegro Laura Alejandra¹, Gutiérrez-Arzaluz Mirella²
Mugica-Álvarez Violeta², Torres-Rodríguez Miguel^{2*}

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Posgrado en Ciencias e Ingeniería Ambiental, DCBI. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

²Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Área de Química Aplicada, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: trm@uam.azc.mx

Recibido:

01/agosto/2019

Aceptado:

17/octubre/2019

Palabras clave:

Material híbrido,
MOF, zeolita natural

Keywords:

Hybrid material,
MOF, natural zeolite

RESUMEN

El objetivo de esta investigación es desarrollar un material híbrido para ser usado, en un futuro, como adsorbente y/o catalizador de compuestos orgánicos volátiles (COV's), dicho material está conformado por una zeolita natural, que es un sustrato de estructura cristalina cuyas propiedades son ampliamente utilizadas en el tratamiento de COV's y, por otra parte, por una estructura metal orgánica (MOF) compuesta de cerio, que también es sabido tiene excelentes propiedades como adsorbente; se busca lograr un efecto sinérgico entre ambos materiales, y que el material híbrido así conformado funcione primeramente como adsorbente y además como un catalizador con propiedades redox, que permita la oxidación de los COV's en sustancias no tóxicas. Por lo que en esta propuesta se propone preparar un material híbrido eficiente y de bajo costo a partir el uso de una MOF con Ce y una zeolita natural, para una completa y efectiva oxidación de COV's.

ABSTRACT

The objective of this research is to develop a hybrid material to be used, in the future, as an adsorbent and/or catalyst of volatile organic compounds (VOC's), said material is formed by a natural zeolite, which is a substrate of crystalline structure whose properties are widely used in the treatment of VOC's and, on the other hand, by an organic metal structure (MOF) composed of cerium, which is also known to have excellent adsorbent properties. We want to achieve a synergistic effect between both materials, and that the hybrid material thus formed functions primarily as an adsorbent and also as a catalyst with redox properties, which allows the oxidation of VOC's into non-toxic substances. So in this proposal it is proposed to prepare an efficient and low-cost hybrid material from the use of a MOF with Ce and a natural zeolite, for a complete and effective oxidation of VOC's.

Introducción

La adsorción es el proceso más utilizado para captura de COV's, se ha demostrado que varios sustratos poseen propiedades adecuadas que permiten atrapar distintos compuestos. Entre los más estudiados se encuentra el uso de carbón activado en distintas formas, como carbón activado granular (GAC) de diferentes tipos (virgen e impregnado) para el control de tolueno, ciclohexano y acetato de etilo en ambientes internos (Haghighat et al., 2008). Las fibras de carbón activado (ACF) también representan otra alternativa para la adsorción de COV's. Se ha estudiado los efectos de variables como temperatura (35-100°C), concentración de gas (2,000-10,000 ppm), caudal de gas (0.2-1.0 slpm) y peso del adsorbente (2-10 g) en la adsorción de distintos COV's y se han desarrollado modelos matemáticos para predecir las características de avance de estos compuestos en ACF (Das et al., 2004). Los MOFs son una red de coordinación de iones metálicos (conglomerados) con moléculas orgánicas. Estos materiales son considerados excelentes adsorbentes debido a la posibilidad de modificaciones en el tamaño y la geometría de sus poros, además de sus funcionalidades químicas (Llewellyn et al., 2014). Entre los MOFs más utilizados para la adsorción de COV's se distinguen: MOF-5, IRMOF-3, MOF-177, IRMOF-62, Zn-CPO-27 y $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$. Britt et al. (2008) probaron que se trata de adsorbentes selectivos de tetrahidrotiofeno, benceno, diclorometano y óxido de etileno.

Para lograr el equilibrio de costo y rendimiento, muchas investigaciones se centran en catalizadores combinados con metales nobles soportados sobre óxidos metálicos (por ejemplo, Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , MnO_x), óxidos no metálicos (por ejemplo, óxidos de SiO_2), zeolitas (como, ZSM, MCM, NaY) y materiales de carbono. Obviamente, los catalizadores soportados pueden tener un área superficial relativamente alta, por lo que pueden ofrecer una buena dispersión de los óxidos metálicos o de otros materiales y, en consecuencia, aumentar la actividad catalítica. El papel de los soportes de los óxidos metálicos es más que un soporte. Por ello, la multicombinación puede dispersar la especie activa uniformemente en un soporte de área superficial grande. Se han hecho grandes esfuerzos para desarrollar catalizadores eficientes de óxidos metálicos de transición para la oxidación catalítica de COV's con el fin de sustituir los catalizadores de metales nobles y la reducción de la temperatura de reacción (Huang et al., 2015). Una opción es conformar un material híbrido. Saini y Pires (2017) desarrollaron estructuras compuestas de zeolita y estructuras metal orgánicas, específicamente MOF-199, reconocido adsorbente de compuestos orgánicos. Se evaluó la capacidad de adsorción de benceno, n-hexano y ciclohexano, donde la combinación de ambos materiales mejoró la selectividad del material para el benceno y

permitió una mayor adsorción que el empleo de cada material por separado.

Ante los problemas de salud generados en el ser humano por la presencia de COV's dadas las actividades cotidianas y el uso de sustancias y materiales de uso habitual en espacios interiores o espacios cerrados, es necesario la implementación de soluciones sencillas, eficientes y económicas para resolver dicha problemática; por lo que una vez analizada y demostrada la capacidad tanto por las zeolitas, así como de las estructuras metal-orgánicas para adsorber y/o oxidar COV's, se propone el uso de estructuras metal orgánicas con Ce soportadas en una zeolita natural del tipo clinoptilolita, que es la fase zeolítica que predomina en el suelo mexicano, para conformar un material híbrido económico y eficiente, dado que se pretende tener un efecto sinérgico entre ambos materiales para una completa y efectiva oxidación de los COV's en espacios cerrados, con la finalidad de proponer una posible solución que propicie a una atmósfera limpia y saludable en espacios interiores, en donde se desarrollan de manera cotidiana las actividades humanas.

Metodología

Preparación del material híbrido

Para la preparación del material híbrido primeramente fue necesario preparar la estructura metal-orgánica. La síntesis del MOF se llevó a cabo en base al trabajo presentado por Ethiraj et al. (2016) quienes desarrollaron la síntesis de la MOF a base de cerio con topología MOF-76 mediante el método solvotermal muy simple y rápido que se ha probado para un rendimiento de un gramo de MOF, obtenido a partir de ácido trimésico disuelto en una mezcla de DMF (dimetilformamida) y agua destilada y finalmente se incorpora la fuente de cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), el material se sometió a tratamiento térmico de 140°C durante 2 horas, posteriormente se lavó y se dejó secar por espacio de dos horas a 50°C.

Para el desarrollo del material híbrido se usó una zeolita natural (ZN) mexicana tipo clinoptilolita, proveniente de la Mina San Francisco del estado de San Luis Potosí, y la incorporación del MOF-Ce se realizó en base a lo reportado por Saini y Pires (2017), primeramente se dispersó el MOF en etanol y posteriormente se incorporó la zeolita, previamente lavada y tamizada, la dispersión se colocó en el baño ultrasónico para garantizar la máxima dispersión del MOF en la zeolita, finalmente la muestra se filtró y se secó a temperatura ambiente, el proceso de impregnación se repitió dos veces para garantizar la incorporación del MOF a la zeolita, para así obtener el material híbrido (ZMOF-Ce).

Caracterización del material híbrido

La caracterización de los tres materiales: ZN, MOF-Ce y ZMOF-Ce, se realizó empleando las siguientes técnicas analíticas: Difracción de Rayos X (XRD) en un difractómetro Philip modelo X'pert, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM/EDS) en un microscopio modelo Supra 55VP de la marca Carl Zeiss, Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), se usó un espectrómetro marca Varian modelo Excalibur 3600.

Resultados y discusión

Microscopía electrónica de barrido

La figura 1a, muestra los resultados del análisis por SEM del MOF-Ce, en donde se observan cristales en forma de varilla como pilares de tamaño homogéneo tanto en el ancho como en su longitud, esta misma morfología ya ha sido reportada por Lian y Yan, (2016) y se presenta los resultados del análisis elemental por SEM/EDS encontrándose los elementos que conforma el MOF y en la figura 1b, se presentan los resultados del análisis de la zeolita natural.

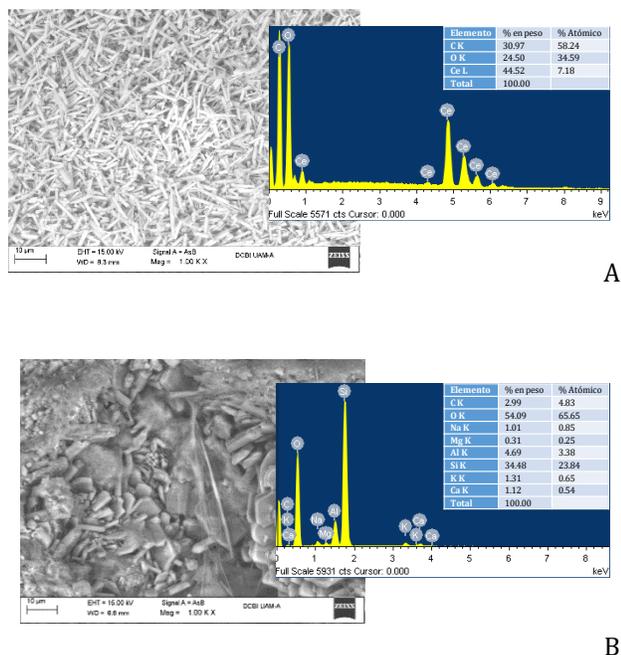


Figura 1. Análisis SEM/EDS A. MOF-Ce, B. Zeolita natural tipo clinoptilolita.

En la figura 2, se presentan la micrografía del material híbrido ZMOF-Ce en donde se observa que las varillas del MOF han quedado soportadas sobre los granos de zeolita natural y también se presenta el análisis elemental en donde están presentes los elementos que conforma la zeolita natural y los del MOF-Ce.

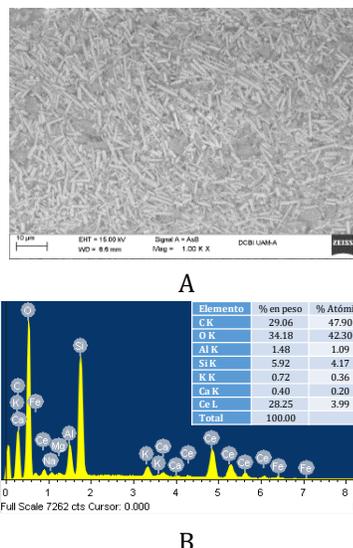


Figura 2. Análisis SEM/EDS del ZMOF A. Micrografía SEM, B. Análisis elemental EDS.

El patrón de XRD del MOF76 reportado en la literatura exhibe varios picos en 2θ entre los 5-55° (Duan y Yan, 2014), igualmente, el patrón obtenido de la muestra MOF-Ce coincide con lo reportado y en el análisis del material híbrido se observan picos tanto del patrón de difracción de la zeolita natural como del MOF-Ce (ver figura 3).

Difracción de rayos -X

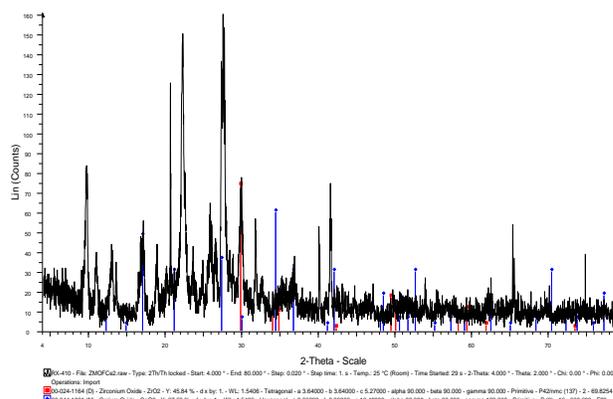


Figura 3. Análisis XRD del ZMOF-Ce.

Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier

Por otra parte, en el FTIR (figura 4) se pueden apreciar las bandas identificadas anteriormente como características de las vibraciones de los enlaces Ce-O (400 y 700 cm⁻¹), C=C (1550-1630 cm⁻¹) y C=O (1450-1580 cm⁻¹) pertenecientes al MOF76-Ce. Igualmente, se aprecia a 1040 cm⁻¹ una señal de fuerte intensidad, correspondiente a vibraciones del enlace Si-O, además de

las bandas en 790 y 470 cm^{-1} asignadas a vibraciones de estiramientos y de flexión de enlaces O-Si-O. Igualmente el espectro presenta una banda en 580 cm^{-1} asignada a las vibraciones de torsión de los enlaces Al-O-Si (Montes et al., 2015); estos enlaces son característicos de la zeolita clinoptilolita ya que representan los aluminosilicatos que conforman su estructura.

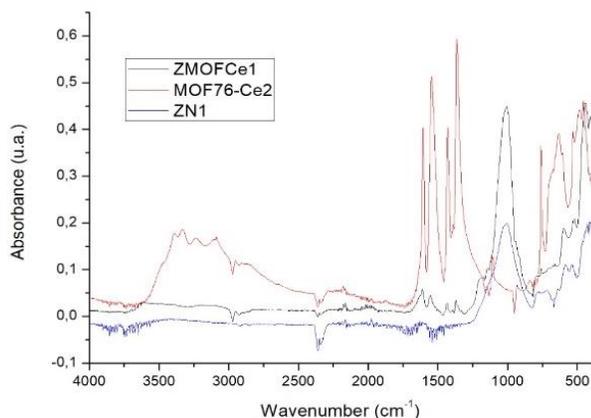


Figura 4. Análisis FTIR del ZMOFCe, MOFCe y ZN.

Conclusiones

Con la metodología propuesta ha sido posible obtener un material híbrido, conformado por una zeolita natural y una estructural metal-orgánica. Los resultados de SEM mostraron la formación de varillas de tamaño homogéneo para éste MOF, cuya morfología es de vital importancia dado que el material será usado en una futura investigación para aplicación como adsorbente y/o catalítica de compuestos orgánicos volátiles. Los resultados de FTIR permitieron corroborar que el material presenta los enlaces característicos de este tipo de material de acuerdo a lo reportado en la literatura.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio de Microscopía Electrónica Divisional de CBI de la UAM-A. Rivera-Montenegro agradece la beca CONACyT para estudios de posgrado.

Referencias

Britt, D., Tranchemontagne D., & Yaghi O. M. (2008). Metal-organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(33), 11623-11627.

Das D., Gaur V., & Verma N. (2004). Removal of volatile organic compound by activated carbon fiber. *Carbon*, 42, 2949-2962.

Duan T., & Yan B. (2014). Hybrids based on lanthanide ions activated yttrium metal-organic frameworks: functional assembly, polymer film preparation and luminescence tuning†. *Journal of Materials Chemistry C*, 2, 5098-5104.

Ethiraj J., Bonino F., Vitillo J., Lomachenko K., Lamberti C., Reinsch H., Lillerud K.P., Bordiga S. (2016), Solvent-Driven Gate Opening in MOF-76-Ce: Effect on CO₂ Adsorption. *Chem. Sus. Chem*, vol. 9, 713-719.

Haghighat F., Lee C.-S., Pant B., Bolourani G., Lakdawala N., & Bastani A. (2008). Evaluation of various activated carbons for air cleaning – Towards design of immune and sustainable buildings. *Atmospheric Environment*, 42, 8176-8184.

Huang H., Leung D. Y. (2011), Complete elimination of indoor formaldehyde over supported Pt catalysts with extremely low Pt content at ambient temperature, *Atmospheric Environment*, vol. 280(1), 60-67.

Lian X., & Yan B. (2016). A lanthanide metal-organic framework (MOF-76) for adsorbing dyes and fluorescence detecting aromatic pollutants. *RSC Advances*, 6, 11570-11576.

Llewellyn P., Maurin G., & Rouquerol J. (2014). Adsorption by Metal-Organic Frameworks. En *Adsorption by Powders and Porous Solids*.

Montes A., Fuentes N., Perera Y. A., Pérez O., Castruita G., García S. P., & García M. (2015). Caracterización de clinoptilolita natural y modificada con Ca²⁺ por distintos métodos físico-químicos para su posible aplicación en procesos de separación de gases. *Superficies y Vacío*, 28 (1), 5-11.

Saini V. K., & Pires J. (2017), Development of metal organic framework-199 immobilized zeolite foam for adsorption of common indoor VOCs, *Journal of Environmental Sciences*, 55, 321-330.