



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
MEMBRANAS DE ZIF, SOPORTADAS EN α -
ALÚMINA”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIA DE MATERIALES

PRESENTA

YOSIRINE QUETZALLI SILVA REYNOSO

DIRIGIDA POR:

Dr. VICTOR VARELA GUERRERO

Dr. ALFREDO RAFAEL VILCHIS NESTOR

Dr. VÍCTOR SÁNCHEZ MENDIETA

TOLUCA, MÉXICO; MARZO 2016.



***El 90% del éxito se basa
simplemente en insistir.***

Woody Allen

Contenido

RESUMEN.....	8
1. Antecedentes.....	10
1.1 Materiales nanoporosos.....	10
1.1.1 Zeolitas.....	10
1.2 Redes Metal Orgánicas.....	11
1.3 Redes Zeolíticas de Imidazol.....	13
1.3.1 Estructura de los ZIFs.....	14
1.3.2 Propiedades del ZIF-7	16
1.3.3 Propiedades del ZIF-8	17
1.3.4 Síntesis de los ZIFs.....	19
1.4 Membranas.....	21
1.4.1 Membranas de Redes Metal Orgánicas (MOFs).....	23
1.5 Síntesis de membranas de ZIF	24
1.5.1 Síntesis de membranas de ZIF-7 y ZIF-8	27
1.5.2 Soportes de alúmina	29
1.6 Aplicación de las Membranas Catalíticas de MOFs	30
1.6.1 Aplicación del ZIF en catálisis.....	30
3. Objetivos	33
4. Metas.....	33
5. Metodología	34
Carta de envío del artículo	37
Artículo	38
Resumen de los resultados.....	57
Conclusiones.....	59
Perspectivas Futuras	61
Bibliografía.....	62

RESUMEN

Las estructuras zeolíticas de imidazol mejor conocidos como ZIFs (del inglés Zeolitic Imidazolate Frameworks) son un subgrupo de los MOFs, los cuales son estructuras metal-orgánicas (del inglés Metal Organic Frameworks). Estos materiales tienen una gran variedad de aplicaciones en diferentes campos, debido a sus propiedades como área superficial alta, flexibilidad en los poros, estabilidad química y térmica, entre otras. Las cuales son preferidas en lugar de las zeolitas e incluso mejores que algunos MOFs (por ejemplo el MOF-2).

Es por eso que en este proyecto se trabajaron con dos tipos de ZIFs (ZIF-7 y ZIF-8), ambos integrados con Zn (metal) y sus diferentes grupos de imidazol, benzimidazol y 2-metilimidazol respectivamente. Dichos cristales se colocaron sobre soportes de alúmina, con el fin de obtener membranas. Se hicieron soportes de alúmina con el uso de una prensa, después se les da un tratamiento térmico y finalmente se pule una de las caras. El método empleado comienza con un crecimiento por impregnación de los cristales sobre el soporte, en el cual la evaporación del disolvente (alcohol) promueve la precipitación del ligante (blm o mIm). Posteriormente el crecimiento solvotermal de la membrana, en el cual se coloca el ligante con el desprotonador para generar el crecimiento de los cristales.

Se caracterizaron los cristales y membranas de ZIF, mediante DRX de polvos para confirmar la fase obtenida. En el caso del ZIF-7 se observó una transición de fase debido a que se sintetizó con un disolvente diferente, cambiando el poro de largo a estrecho. Para el ZIF-8 aunque se modificó la cantidad de catalizador empleado en la síntesis, no hubo algún cambio en la estructura en base al difractograma.

En el análisis de TGA se confirma la estabilidad térmica que ambos materiales tiene, los cuales inicia su descomposición a partir de los 400°C. El análisis de la morfología se realizó mediante microscopía (SEM), donde se observa para el ZIF-7 un grosor de la membrana de 15µm y los cristales presentan forma rectangular y cúbica, para el ZIF-8 el grosor es de 15µm, donde los cristales obtenidos tienen forma de rombododecaedro. Mediante el análisis de fisisorción se obtuvo un área superficial de 1.969m²/g para el ZIF-7 y de 1274m²/g para el ZIF-8.

ABSTRACT

ZIFs (Zeolitic Imidazolate Frameworks) are a subgroup of MOFs (Metal Organic Frameworks), which are materials with a wide range of applications in different fields, due to their properties as surface area, pore flexibility, chemical and thermal stability, etc. This material is preferred over zeolites and even better than some MOFs (for example MOF-2).

In this work two types of ZIFs (ZIF-7 and ZIF-8) were used, both have a Zn in their structure and also a different linker, benzimidazole and 2-methylimidazole respectively. First the α -alumina supports were made using a press, then a heat treatment was done, finally one side of the support was polished. The synthesis method for the ZIFs membranes is: where the crystals are placed on the surface of the support, then the growth of the membrane by a solvothermal method.

Crystals and ZIFs membranes were characterized by PXRD in order to confirm the phase obtained. In the case of ZIF-7 a phase transition was observed, due to the synthesis with a different solvent, the pore changed from large to narrow. For the ZIF-8 any change was observed, despite the modification of the amount of the catalyst during the synthesis.

The TGA analysis confirms the thermal stability, the decomposition of both materials started at 400°C. The morphology analysis was done by microscopy (SEM). The membrane thickness of ZIF-7 is 15 μ m with cubic and rectangular shape for the crystals. For ZIF-8 the membrane thickness is 10 μ m and the crystals have a rhombic dodecahedron shape.

Finally the physisorption analysis was done and the surface area obtained was 1.969m²/g for ZIF-7 and 1274m²/g for ZIF-8.

1. Antecedentes

1.1 Materiales nanoporosos

Los nanomateriales exhiben propiedades únicas que están ausentes en el material a granel, por ejemplo la disminución de tamaño del material lleva a un aumento exponencial del área superficial, lo cual altera las propiedades físico-químicas¹.

Los materiales porosos son sólidos con cavidades, canales e intersticios. La IUPAC reconoce tres tipos de poros atendiendo a su tamaño: Macroporos >50 nm, Mesoporos ~2-50 nm y Microporos ~2 nm. Tienen propiedades físico-químicas importantes y tienen aplicaciones en catálisis, biología molecular, aplicaciones médicas, captura y separación de CO₂ entre otras². A los materiales microporosos y mesoporosos son también llamados materiales nanoporosos².

Los materiales nanoporosos pueden ser orgánicos como los polímeros amorfos y las redes orgánicas covalentes (COF, Covalent Organic Framework por sus siglas en inglés), los inorgánicos son las zeolitas (aluminosilicatos) y por último los materiales híbridos, los cuales están conformados por una parte inorgánica y la otra orgánica, como la sílice mesoporosa funcionalizada y las redes metal orgánicas (MOF por sus siglas en inglés)².

1.1.1 Zeolitas

Una zeolita es un sólido cristalino microporoso cuya estructura tridimensional está construida con átomos de aluminio y sílice coordinados a través del oxígeno, con metales alcalinos o alcalino-térreos (como sodio, potasio y magnesio). Esta red contiene largos poros abiertos (cavidades) en forma de canales. Estos están comúnmente ocupados por moléculas de H₂O y cationes que se pueden intercambiar³. Las zeolitas pueden ganar o perder estas moléculas de agua con facilidad, lo cual es llamado deshidratación reversible⁴.

Hay alrededor de 40 zeolitas naturales, que se forman en las rocas volcánicas y sedimentarias, también existen aproximadamente 150 zeolitas artificiales, la más conocida es la zeolita A (utilizado como detergente para la ropa), estas tienen un tamaño uniforme entre $1\mu\text{m}$ a 1mm^4 .

Las zeolitas también son conocidas como "tamices moleculares", debido a su estructura molecular de tamaño de poro, la cual limita la entrada de moléculas más grandes y permite sólo el paso de los más pequeños, sus principales aplicaciones son en catálisis, intercambio de iones y adsorbentes⁵.

Las zeolitas han sido utilizadas ampliamente en la industria petroquímica como catalizadores en forma de polvo o de empaque para incrementar la velocidad de reacción de estas operaciones. Recientemente han sido utilizadas en la fabricación de membranas para separación, debido a que cuentan con una estructura regular de poro, estabilidad térmica y química. Además de que los poros rígidos permiten la separación de gases con alta selectividad, debido a su efecto de tamizado⁶.

La principal ventaja de las zeolitas como catalizadores es la fuerza que tienen los sitios ácidos derivados de las unidades $[\text{AlO}_4]$ en la estructura, estos sitios ácidos pueden ser de características Brønsted o Lewis. Las principales limitaciones son: la gran sensibilidad a la desactivación por adsorción irreversible o bloqueo estérico de los productos secundarios pesados y la imposibilidad de utilizar su microporosidad para la síntesis de moléculas voluminosas⁷.

1.2 Redes Metal Orgánicas

En años recientes se ha tenido gran interés por los polímeros de coordinación porosos (PCP) debido a su variedad de aplicaciones en catálisis, almacenamiento, intercambio iónico, separación y polimerización. Estos materiales son llamados polímeros porque tienen una estructura infinita construida a partir de enlaces de coordinación entre iones metálicos y ligantes orgánicos, además de interacciones

débiles y enlaces no covalentes (interacciones Van Der Waals) los cuales le dan la capacidad de tener transformaciones estructurales⁸.

Durante las últimas décadas, se ha desarrollado una nueva clase de materiales porosos basados en redes metal orgánicas (MOF), que también se conocen como "redes híbridas orgánico-inorgánico" o "polímeros de coordinación". El término MOF fue introducido por primera vez por Yaghi y sus colaboradores en 1995⁹, en las cuales el ligante controla el tamaño y la funcionalidad del poro.⁸

Los MOFs son una clase de materiales en los que los ligantes orgánicos están conectados por iones metálicos para formar una, dos, y tres redes de coordinación. Una ventaja clave de los MOFs en comparación con las zeolitas, es su composición altamente ajustable, la cual es posible mediante el uso de diferentes metales y ligantes orgánicos¹⁰.

Además como cuentan con una red de coordinación, los MOFs son mecánicamente menos rígidos en comparación con las zeolitas, por lo que presentan un alto grado de flexibilidad en la red¹¹.

Las condiciones para la síntesis de los MOFs han permitido obtener numerosos diseños estructurales que tienen formas geométricas bien definidas. Las diferentes topologías de los MOFs se pueden lograr mediante la variación de los ligantes orgánicos⁹.

Los MOFs se construyen de metales o cluster de metal unidos entre sí a través de los ligantes orgánicos (Figura 1.1). Algunos de los ligantes orgánicos que se usan son carboxilato, imidazol, fosfonato, etc¹².

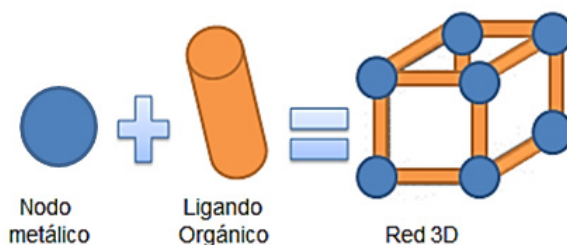


Figura 1.1 Estructura de una red metal orgánica (MOF)¹²

Las principales características de los MOFs son: tienen grandes áreas superficiales de hasta 6000 m²/g, estructuras bien definidas, alta porosidad (hasta un 90 % de volumen libre), tamaño de poro ajustable, propiedades de superficie interna flexibles¹³, térmicamente estable (temperatura de descomposición entre 300-500° C)¹⁴.

Los enlaces de coordinación entre los nodos de metal y ligantes orgánicos son una de las principales características de la estructura del MOF. Los enlaces covalentes coordinados implican el intercambio de un par de electrones, que son donados a partir de una base de Lewis (ligante orgánico) a un ácido de Lewis (metal). Estos enlaces covalentes son termodinámicamente estables, pero cinéticamente débiles, pueden ser sustituidos por otros ligantes o especies como el agua¹⁵.

Otros factores importantes a considerar a favor de los MOFs son:

Fácil síntesis: las zeolitas requieren condiciones de temperatura y presión altas, mientras que la mayoría de los MOFs requieren baja energía de activación, se pueden sintetizar a temperatura ambiente y en poco tiempo¹⁵.

Fácil activación: en la síntesis de los MOFs se emplea agua y alcohol como disolvente, por lo tanto en la activación no se requiere de algún consumo de tiempo o energía como la calcinación o el intercambio del disolvente¹⁵.

Centro metálico activo: los sitios metálicos insaturados facilitan la interacción electrostática con las moléculas huésped, la actividad catalítica se atribuye a la alta densidad de los sitios activos¹⁵.

1.3 Redes Zeolíticas de Imidazol

Las estructuras zeolíticas de imidazol (ZIF por sus siglas en inglés) son una subclase de los MOFs los cuales tienen mayor área superficial que las zeolitas, además de una mayor estabilidad térmica, hidrotérmica y química que la mayoría de los MOFs¹⁶. Por lo tanto los ZIFs combinan las ventajas de ambos (zeolitas y

MOFs), estos materiales porosos muestran un gran potencial en el almacenamiento de gas, separación y catálisis¹⁶.

En la Tabla 1.1 se muestra una comparación entre las características que tienen las zeolitas y los ZIFs⁹.

Tabla 1.1 Características de las zeolitas y los ZIFs

Características	ZEOLITAS	ZIFs
Tipo de Red	Inorgánica	Inorgánica-Orgánica
Composición	Si, Al, O	Zn, Co, C, H, N y otros
SBU (unidades de construcción secundarias)	$[SiO_4]$ y $[AlO_4]$	$M(Im)_2$
Topología	Cerca de 200	100, se siguen sintetizando nuevos ZIFs
Estabilidad	Depende en la proporción Si/Al, estabilidad térmica y química altas	Estabilidad térmica $>500^\circ C$ Alta estabilidad química en medio orgánico y acuoso
Compatibilidad	Pobre interacción con polímeros	Buena compatibilidad con polímeros
Funcionalidad	Difícil funcionalización	Variedad de funcionalizaciones con ligantes orgánicos
Perspectiva de aplicación	Bajo costo, uso industrial a gran escala	Alto costo, potencial uso industrial

1.3.1 Estructura de los ZIFs

Los ZIFs están constituidos por iones metálicos ($M = Zn^{+2}$ o Co^{+2}) los cuales están unidos a cuatro grupos de imidazol (Im). Cada Im se coordina por dos iones metálicos a través de los átomos de nitrógeno¹⁶. El ángulo que forman M-Im-M es de 145° , similar al ángulo Si-O-Si en zeolitas, además de tener topologías tetraédricas idéntico a las zeolitas¹⁷.

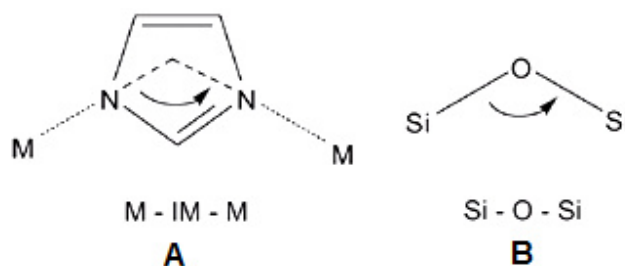


Figura 1.2 Estructura del ángulo de los ZIFs (A) y las zeolitas (B)¹⁷

La combinación de cuatro iones de metales de transición en coordinación y el ligante de imidazol abre nuevas oportunidades para sintetizar materiales con gran área superficial y funcionalidades ajustables. Estas posibles combinaciones se obtienen empleando diferentes ligantes de imidazol (ver figura 1.3) para obtener una gran variedad de ZIFs, en comparación con las zeolitas, las cuales están limitadas a formar sus estructuras con pocos elementos como el silicio, el aluminio y el oxígeno¹⁶.

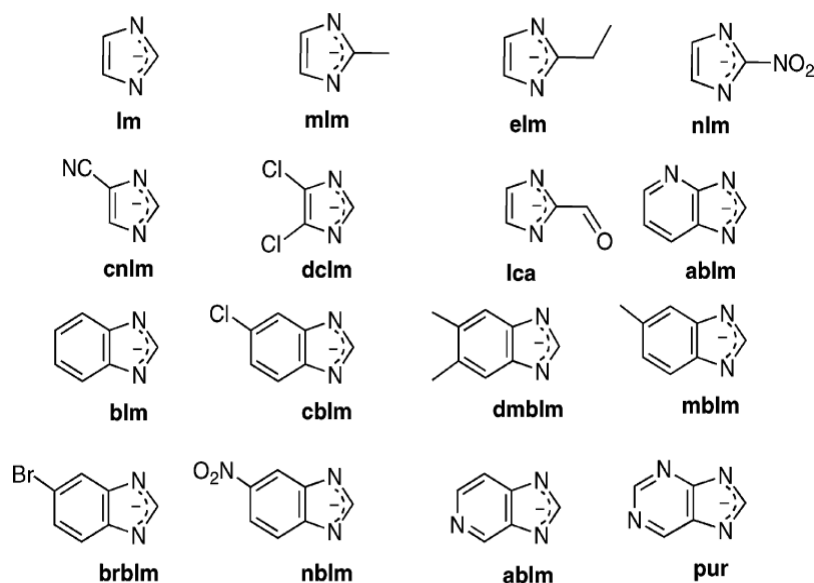
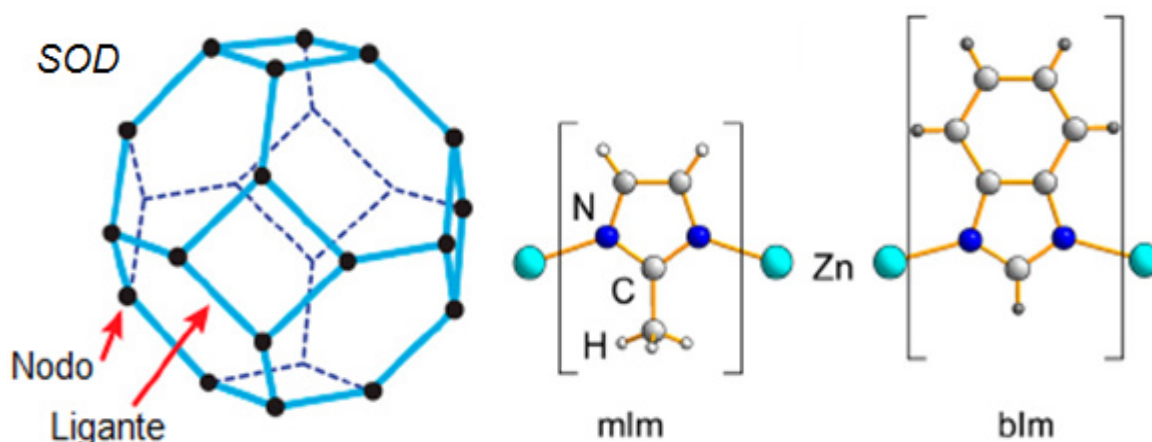


Figura 1.3 Ligantes de Imidazol empleados en la síntesis de ZIFs¹⁸

En la Tabla 1.2 se observan cómo están estructurados diferentes tipos de ZIF, lo cual genera las variaciones en propiedades como la topología y el tamaño de poro, dependiendo del ligante y el disolvente empleado en la síntesis.¹⁹

Tabla 1.2 Estructura de diferentes tipos de ZIFs¹⁹

Tipo de ZIF	Estructura Molecular	Topología	Tamaño de poro (nm)
ZIF-7	$Zn(\text{benzimidazol})_2$	SOD (sodalita)	0.30
ZIF-8	$Zn(2\text{-metilimidazol})_2$	SOD (sodalita)	0.34
ZIF-9	$Co(\text{benzimidazol})_2$	SOD (sodalita)	<0.30
ZIF-22	$Zn(5\text{-azabenzimidazolato})_2$	LTA (tipo linde A)	0.30
ZIF-69	$Zn(\text{cbIM})(\text{nIM})$ <i>nIM:2-nitroimidazol</i> <i>cbIM:5clorobenzimidazol</i>	GME (gmelinita)	0.44
ZIF-71	$Zn(4,5\text{-dicloroimidazol})_2$	RHO (Right Half Open)	0.42
ZIF-95	$Zn(5\text{-clorobenzimidazol})_2$	POZ (cuatro diferentes tipos de cajas)	0.37

Figura 1.4 Topología SOD y ligandos mIm y bIm (ZIF-8 Y ZIF-7)²⁰

Como se ha mencionado anteriormente, los ZIFs tienen la tendencia a formar topologías similares a las zeolitas, sin embargo hay estructuras diferentes que no habían sido observadas pero están presentes en los ZIFs⁹.

1.3.2 Propiedades del ZIF-7

El ZIF-7 está formado por aniones de benzimidazol (ligante) y cationes de Zn^{2+} con topología tipo *sod*, el tamaño de poro de la ventana hexagonal es de 0.3nm, el cual está entre el tamaño de la molécula de H_2 (0.29nm) y la de CO_2 (0.33nm), por lo que las membranas de ZIF-7 es empleada para separar el H_2 de esta mezcla

teniendo alta selectividad, en base al estudio de TGA es térmicamente estable hasta los 500°C, tiene estabilidad hidrotérmica debido a que es hidrofóbico²¹.

En su cristalografía se tiene un poro abierto tipo 6MR (formado por seis anillos), la posición de los anillos del benceno en la estructura tiene una entrada de poro de $\sim 0.3\text{nm}$, sin embargo se ha reportado que el ligante pueden rotar permitiendo así el paso de moléculas $>0.3\text{nm}$ a través de estas cavidades (figura)²².

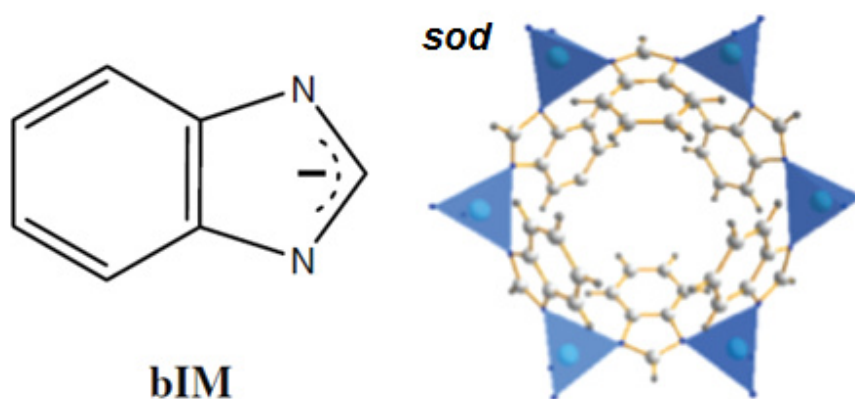


Figura 1.5 Ligante bIm²³ y estructura del ZIF-7 (los clusters de Zn están representados por los poliedros²²)

En la siguiente tabla se encuentran los reportes de permeación de gases a 200°C para membranas de ZIF-7 soportadas sobre alúmina y sintetizadas con DMF.

Tabla 1.3. Permeación de gases en membranas de ZIF-7¹⁹

Membrana	Permeación $\times 10^{-7} \text{ mol}/\text{m}^2\text{sPa}$				Selectividad Ideal		
	H ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ /N ₂	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /CH ₄
1	0.74	0.11	0.11	0.118	6.73	6.70	0.93
2	0.455	0.022	0.035	0.031	20.7	13	1.13

1.3.3 Propiedades del ZIF-8

El ZIF-8 tiene una topología tipo *sod*, está formado por seis anillos de ZnN_4 con cavidades internas, 1.16nm de diámetro, con un tamaño de poro de 0.34nm²³.

Presenta estabilidad en disolventes ya que el ZIF-8 se puede hervir en agua, soluciones alcalinas y calentamiento a reflujo de disolventes orgánicos sin pérdida de la cristalinidad y la porosidad¹⁸.

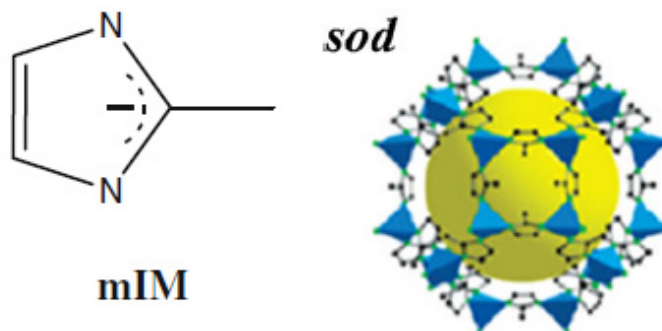


Figura 1.6 Ligante mIm y estructura del ZIF-8²³

En cuanto a sus propiedades texturales la isoterma es de tipo I, la cual confirma su naturaleza de material microporoso. El área superficial reportada de acuerdo al modelo de Langmuir es de 1810 m²/g y de 1630 m²/g por el modelo BET, además de un volumen de poro de 0.636cm³/g¹⁷.

En la siguiente tabla se encuentran los reportes de permeación de gases a 25°C para membranas de ZIF-8 soportadas sobre alúmina y sintetizadas con metanol.

Tabla 1.4 Permeación de gases en membranas de ZIF-8¹⁹

Membrana μm	Permeación $\times 10^{-7} \text{ mol}/\text{m}^2\text{sPa}$				Selectividad Ideal		
	H ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ /N ₂	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /CH ₄
1	1.7	0.3	-	-	5.7	-	-
2	1.75	0.15	0.47	0.14	11.6	3.72	3.4
3	2.4	0.20	0.46	0.18	12	5.2	2.56

1.3.4 Síntesis de los ZIFs

Los métodos de síntesis más comunes son el hidrotermal y el solvotermal, donde se usa agua o disolventes orgánicos, sin embargo existen otros métodos de síntesis como se observa en el siguiente diagrama⁹.

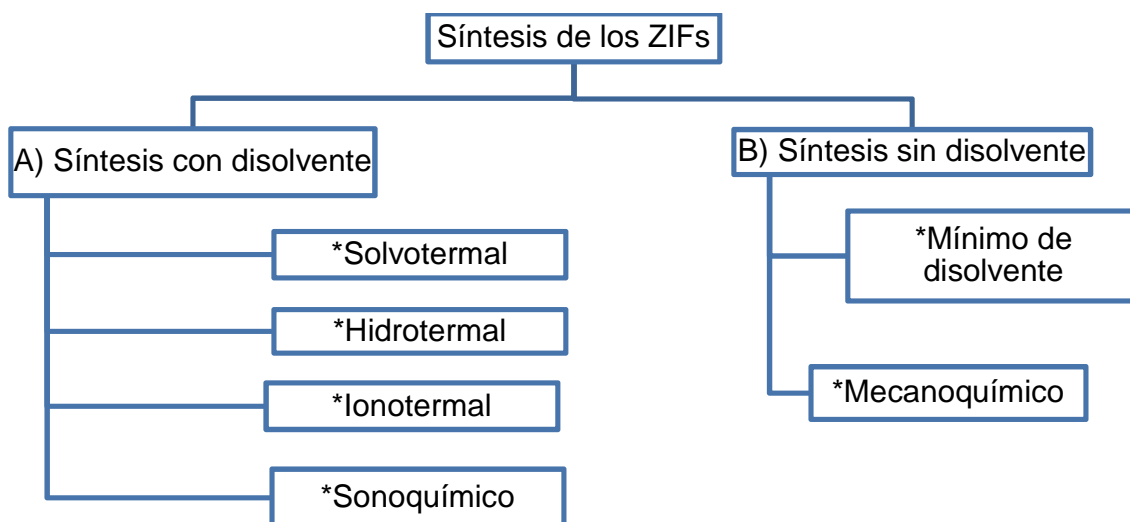


Figura 1.7 Métodos de síntesis de los ZIFs⁹

A) Síntesis de los ZIFs con disolvente

1. Síntesis solvotermal

Este método es usado para preparar una gran variedad de materiales como metales, semiconductores, cerámicos y polímeros, en el cual se usa un disolvente bajo altas condiciones de presión (entre 1 atm y 10,000 atm) y de temperatura (entre 100°C y 1000°C) lo cual facilita la interacción de los precursores durante la síntesis²⁴. Para la síntesis de ZIFs los disolventes orgánicos más empleados han sido DMF (dimetilformamida), metanol, etanol y alcohol isopropílico. También se ha reportado el uso de NaOH o formiato de sodio para catalizar la reacción y tener un alto rendimiento en la cristalización incluso si la reacción es a temperatura ambiente⁹.

2. Síntesis hidrotermal

A pesar de que el método solvotermal es el más usado en la síntesis de los ZIFs, los disolventes orgánicos son caros y no son amigables con el medio ambiente, por lo cual se han ido desarrollando métodos verdes donde el uso de disolventes es mínimo. Esta síntesis se lleva a cabo en medio acuoso, a temperatura ambiente y con un procedimiento simple de agitación. También se adicionan desprotonadores como hidróxido de amonio para facilitar la formación de los cristales⁹.

3. Síntesis ionotermal

Los líquidos iónicos están formados exclusivamente por iones y son líquidos a temperaturas moderadas (límite superior de 100°C). La presión de vapor de los líquidos iónicos a temperaturas y presiones moderadas es tan pequeña que pueden considerarse compuestos no volátiles. Es imprescindible reciclar el líquido iónico debido al elevado costo de estos productos frente al costo de los disolventes convencionales²⁵.

A diferencia de los disolventes moleculares, los líquidos iónicos proporcionan medios capaces de disolver una amplia gama de moléculas inorgánicas a concentraciones muy altas y temperaturas bajas (temperatura ambiente)²⁶.

4. Síntesis sonoquímica

El principio de esta síntesis es el rompimiento de los enlaces químicos al aplicar ondas ultrasónicas de alta energía, usualmente entre 20kHz y 10 MHz. El fenómeno físico es la cavitación acústica. Las etapas principales durante la síntesis son la creación, el crecimiento y el colapso de las burbujas en el líquido. Durante el colapso se genera temperaturas extremas lo que es suficiente para que se rompan los enlaces químicos, el colapso se da en menos de un nanosegundo, seguido de un enfriamiento muy rápido. Los productos pueden ser amorfos o cristalinos dependiendo de la temperatura alrededor de la burbuja²⁷.

B) Síntesis de los ZIFs sin disolvente

1. Método con el mínimo de disolvente

El uso excesivo de ligante y disolvente hace que el método acuoso sea ineficiente, por lo que se desarrolló un método en el que se usa el mínimo de disolvente. En esta síntesis se coloca la sal metálica y un exceso del ligante en un vaso de teflón con un ambiente de vapor de agua (o un disolvente orgánico como el DMF) a 120°C durante 24h, donde la pequeña cantidad de agua actúa como agente de la estructura⁹.

2. Método mecanoquímico

La fabricación de ZIFs utilizando este método fue a través de la molienda con bolas, debido a que hubo ciertas limitaciones se hicieron algunas modificaciones agregando a la molienda líquido, ya que se concluyó que una pequeña cantidad de fase líquida puede mejorar la movilidad, además de sales como aditivos para facilitar la formación de ZIF. Asimismo se controla la topología mediante la selección del disolvente y los aditivos en la molienda⁹.

Los métodos de síntesis tienen ciertas ventajas y desventajas, por lo tanto al elegir un método lo importante son las características del material que se quieren obtener, ya que dependiendo el método, el disolvente y los reactivos, la morfología, la fase y otras propiedades pueden variar. Así como contar con el equipo, reactivos y condiciones dependiendo lo complejo o fácil que sea el método elegido.

1.4 Membranas

Una membrana presenta una barrera física que limita el transporte de diversas especies químicas de una manera más específica, puede ser homogénea o heterogénea, simétrica o asimétrica, neutra o con cargas (positivas /negativas. El espesor puede variar entre menos de 100 nm a más de un centímetro²⁸.

En la siguiente figura se describe el proceso de separación que se lleva a cabo a través de las membranas.

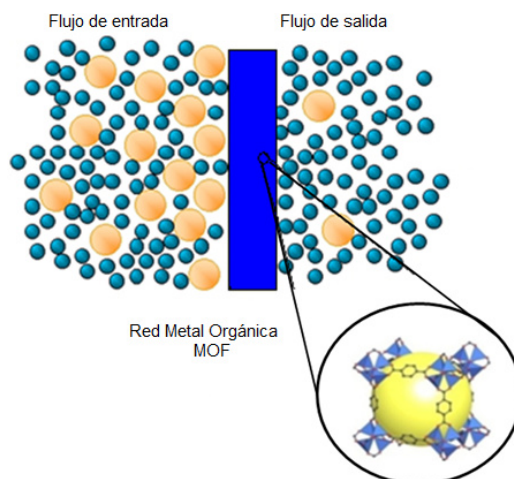


Figura 1.8 Separación en una membrana catalítica²⁹

Las características que se deben tener para la síntesis de la membrana son:

1. El tamaño de los poros de la membrana, se determina en base a las moléculas que van a pasar a través de la membrana y las que se van a retener²⁸.
2. La resistencia química y la interacción con los reactivos²⁸.
3. La solubilidad y resistencia entre el disolvente y la membrana²⁸.

A continuación se mencionan algunos beneficios de usar membranas catalíticas:

- Se reduce el tiempo de contacto entre reactivos y catalizador, necesario para llevar a cabo la reacción³⁰.
- Capacidad para adaptar tanto el diámetro del poro y la superficie de la pared, para cada proceso catalítico en particular³⁰.
- Control de flujo de los reactivos dentro y fuera del catalizador, así como restringir la movilidad de catalizador, lo que evita la aglomeración³⁰.

Se busca mejorar las membranas catalíticas nanoestructuradas, para poder superar las limitaciones de los catalizadores en polvo, como lo son las caídas de presión de los fluidos, la separación del catalizador de los productos, entre otras³⁰.

1.4.1 Membranas de Redes Metal Orgánicas (MOFs)

La principal aplicación para las membranas es en la separación de gases, la cual es dominada por las membranas poliméricas, esto debido a su gran flujo de gas y flexibilidad mecánica. Por otro lado estas membranas tienen un corto periodo de vida, baja estabilidad térmica y química y poca selectividad.

Dichas limitaciones han generado investigaciones en el desarrollo de otros materiales, como las zeolitas, las cuales tienen poros bien definidos, alta selectividad, gran estabilidad térmica y química (altas temperaturas y en ambientes químicos agresivos). Aunque también tienen ciertas limitaciones como la poca variedad de tamaños de poro disponibles, los cuales no siempre son los adecuados para ciertas mezclas de gases de diferentes tamaños, además de tener un alto costo de producción^{6, 15}.

Otro tipo de membranas son las mixtas, las cuales generalmente están compuestas por una parte polimérica y otra inorgánica, la cual consiste en la base de polímero y la fase inorgánica está dispersa en forma de partículas. El objetivo de estas membranas es combinar las ventajas que tienen ambos materiales, como el gran flujo que tiene la fase del polímero y la alta selectividad que tiene la fase inorgánica. Pero ha resultado ser complicado obtener una buena interfase entre ambas, ya que existe una fuerza de interacción repulsiva entre las fases, lo cual hace que el espacio intersticial actúe como una trayectoria de difusión no selectiva⁶.

La síntesis de los MOFs se lleva a cabo mediante la combinación de una sal hidratada de metal (precursor inorgánico) y el ligante orgánico usando métodos hidrotermales o solvotermales. Cuando se realiza la síntesis de la membrana

sobre algún soporte, es posible vincular la capa de los cristales y la superficie del soporte mediante la interacción química, donde el soporte participa en la reacción para generar la capa de cristales³¹.

La calidad de la membrana de MOF sintetizada es muy importante para obtener buenos resultados en la aplicación en la que se vaya a emplear, especialmente en la separación de gases. Se ha observado que hay varios factores que no se favorecen en la síntesis de las membranas de MOFs, como la nucleación homogénea y la debilidad en los enlaces de coordinación¹⁵.

Los principales retos para la formación de una membrana son:

- 1) Enlace débil entre membrana – sustrato¹⁵.
- 2) Baja estabilidad de la membrana¹⁵.
- 3) Formación de grietas durante la activación o síntesis de la membrana¹⁵.
- 4) La uniformidad del crecimiento de los cristales en la superficie¹⁵.

1.5 Síntesis de membranas de ZIF

1. Segundo crecimiento

Durante la síntesis de membranas existen zonas en la superficie del soporte donde hay espacios vacíos entre los cristales, un factor clave para obtener una buena calidad en las membranas de ZIF es mediante la siembra de cristales, la cual sirve para mejorar la interacción entre el cristal y el soporte, además de conseguir un crecimiento lo más homogéneo posible, tratando de eliminar las grietas y defectos de la membrana⁹.

La síntesis de membranas por este método tiene dos diferentes rutas:

- A. Depósito de los cristales: algunas de las vías reportadas son mediante el roce o frotamiento de las semillas de cristal, recubrimiento por inmersión o siembra térmica⁹.
- B. Pre-tratamiento del soporte: usando reactivos para siembra o grupos funcionales orgánicos. Por ejemplo se ha usado una solución de

polietilenimina con ZIF, la cual se coordina con los iones de zinc de la superficie haciendo compatible al ZIF con la solución acuosa, además de mejora el enlace entre las semillas y el soporte a través de interacciones con el enlace de hidrógeno⁹.

En la figura 1.7 se ilustran las rutas de síntesis por el método de segundo crecimiento.

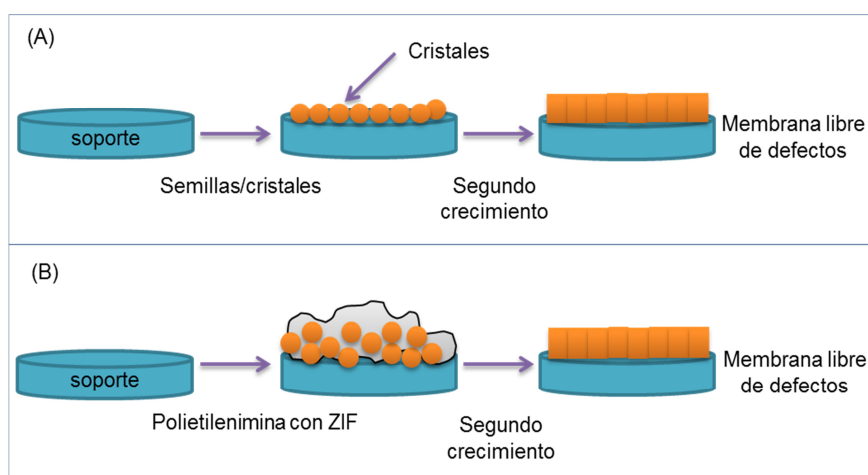


Figura 1.9 (A) Depósito de cristales y (B) Pre tratamiento del soporte adicionando una solución que contiene los cristales de ZIF⁹

Este método de segundo crecimiento después de sembrar los cristales, es seguido de la etapa de crecimiento solvotermal en el que se hace crecer la membrana. Este método no es apropiado si se quiere sintetizar membranas con espesor en escala micrométrica⁹.

2. Proceso de spray-pirólisis

El método para sintetizar membranas o películas consiste en una superficie o soporte el cual está químicamente modificado (mediante la siembra de cristales del precursor) a través de un solo paso, para posteriormente someterlo al proceso solvotermal o hidrottermal⁹. Este método se realiza ya que en anteriores investigaciones se ha demostrado que la fabricación de membranas de MOF es complicada por el hecho de que generalmente no hay una fuerte unión interfacial

entre el MOF y los sustratos (en este caso alúmina). Para los MOF con ligandos de imidazol, es muy probable que se formen enlaces covalentes entre el ligando y los grupos hidroxilo superficiales del soporte de alúmina. Esta previa modificación se lleva a cabo para promover la nucleación heterogénea^{15, 19, 23}.

A través de varias investigaciones se han desarrollado los siguientes métodos:

- A. **Cristalización:** se coloca el ligante en el soporte para promover la nucleación heterogénea, se calienta el soporte, se agrega la solución y finalmente la evaporación (figura 1.11A)⁹.
- B. **Contra difusión:** el flujo de los iones metálicos y las moléculas de ligante están separados y pasan a través del soporte en dirección contraria, este método sirve para llenar los intersticios o espacios vacíos que se presentan en las membranas, cabe mencionar que las soluciones de los precursores pueden ser recicladas varias veces (figura 1.11B)⁹.
- C. **Evaporación del disolvente:** el soporte se sumerge en la solución que contiene el ligante y los iones metálicos, posteriormente se incrementa la temperatura. La rápida evaporación del disolvente provoca que el flujo de la solución salga a la superficie, resultando una cristalización simultánea en ambos lados del soporte dentro y sobre la superficie (figura 1.11C)⁹.

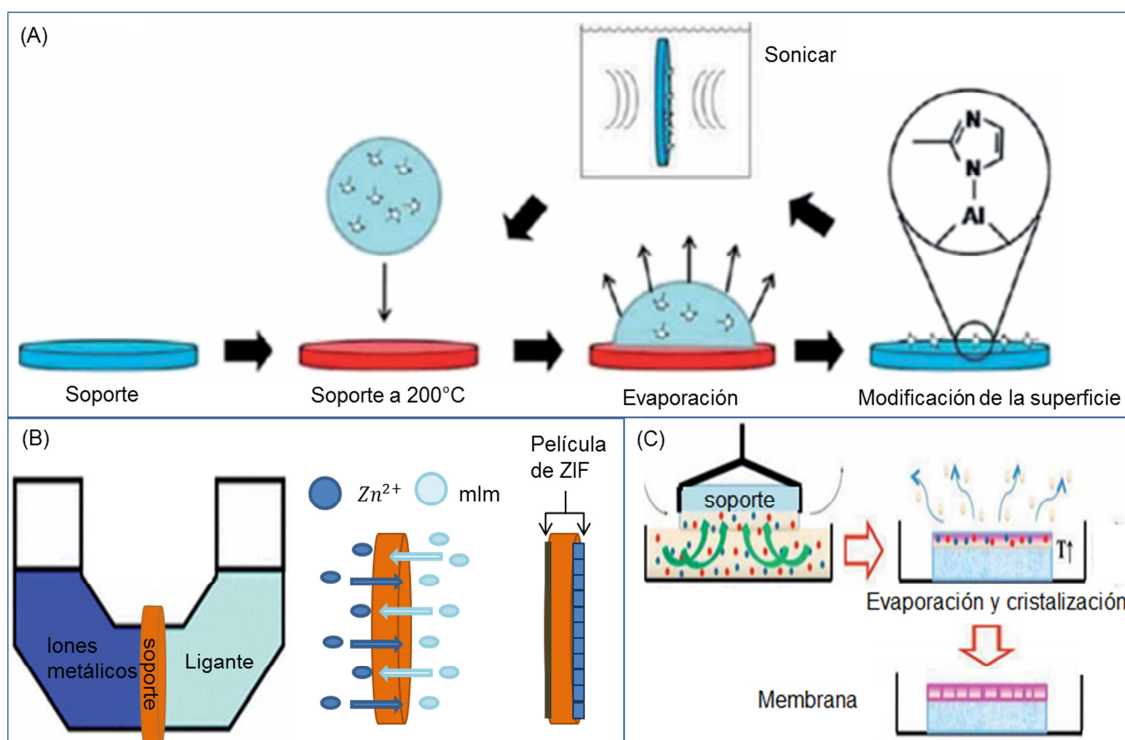


Figura 1.10 (A) cristalización térmica, (B) Contra difusión, (C) Evaporación del disolvente⁹

1.5.1 Síntesis de membranas de ZIF-7 y ZIF-8

En base a las síntesis reportadas para membranas de ZIF-7 y ZIF-8 se ha demostrado que existe un enlace covalente $Al - N$ entre el ligante y el soporte de alúmina. Se requiere que el soporte esté modificado a través del método de rápida evaporación, en el que la solución del ligante (2-metilimidazol en metanol para el ZIF-8 y benzimidazol para el ZIF-7) se coloca en la superficie caliente del soporte de α -alúmina a 200°C, en donde el disolvente se evapora y se forma el enlace covalente en la superficie del soporte. Mediante el análisis de XPS por el N 1s se ha corroborado la formación de este enlace, además de determinar que la temperatura de 200°C es necesaria para la formación del enlace covalente¹⁵.

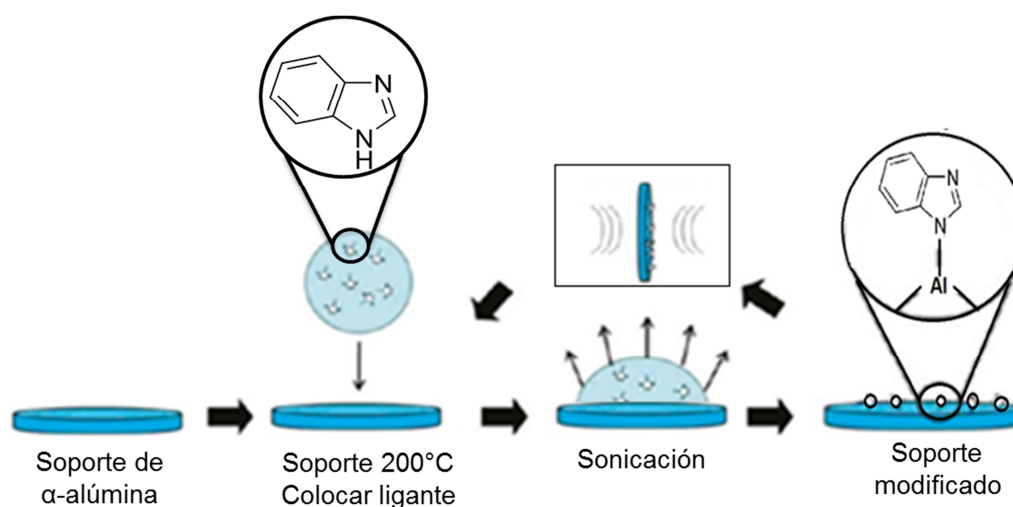


Figura 1.11 Modificación de la superficie del soporte con el ligante³²

En la síntesis de membranas se ha encontrado que el uso del formiato de sodio es muy importante, ya que mejora la nucleación heterogénea del ZIF en los soportes de alúmina, así como promover la integración de los cristales para la formación de una membrana continua y libre de defectos⁹.

El rol que tiene el formiato de sodio $HCOONa$ es la desprotonación del ligante³³, que tiene como objetivo obtener un buen crecimiento e integración entre los cristales. Cuando no se usa el $HCOONa$ en la síntesis de la membrana, el ligante está parcialmente desprotonado y como resultado la integración es baja, ya que los cristales crecen de forma independiente, a diferencia de cuando están completamente desprotonados donde crecen en todas direcciones y se van uniendo entre ellos obteniendo una película uniforme (ver figura 1.13). La desprotonación es confirmada mediante el incremento de pH de la solución en la adición del formiato sodio¹⁵.

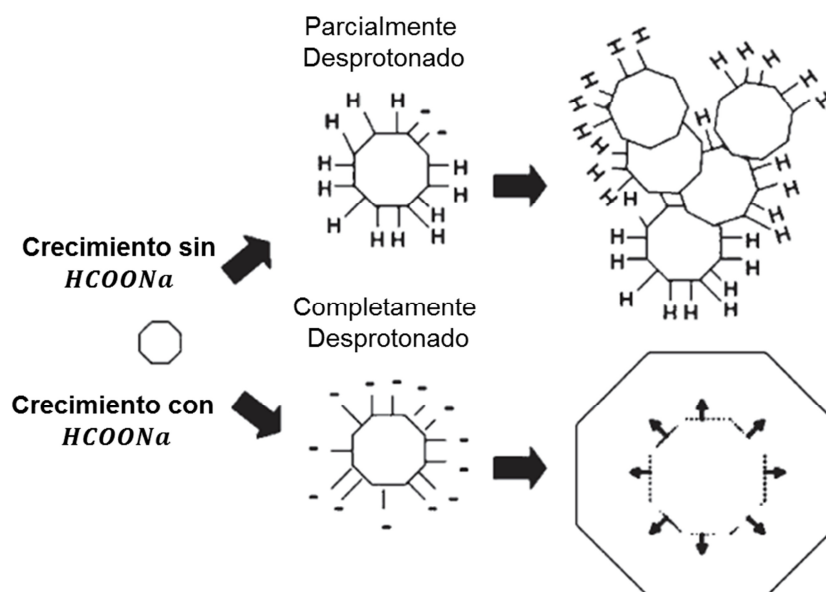


Figura 1.12 Rol del HCOONa en el crecimiento del cristal de ZIF

1.5.2 Soportes de alúmina

El objetivo de un soporte es proporcionar la superficie a las especies activas o aditivos que forman al catalizador. Existe una gran diversidad de formas, tamaño de partícula y propiedades texturales, que son elegidas para lograr un mayor aprovechamiento de los catalizadores, disponer de mayor área de contacto, transferencia de masa, estabilidad, etc.³⁴

La alúmina es usada como soporte para los catalizadores, debido a sus buenas propiedades mecánicas, estabilidad bajo la mayoría de las condiciones de reacción y bajo costo. La alúmina es preparada por la deshidratación del hidróxido de aluminio o hidrólisis del aluminato de sodio por el proceso Bayer³⁵.

α -Alúmina:

El tratamiento térmico de la bohemita o bayerita a altas temperatura ($>1100^\circ\text{C}$) genera la fase alfa, la cual tiene un área superficial de $8 \text{ m}^2/\text{g}$. Dicho tratamiento a mayor temperatura de transición, transforma la morfología definiendo mejor el

grano. La morfología del calcinado de la bayerita genera un mayor grado de conectividad entre los granos³⁶.

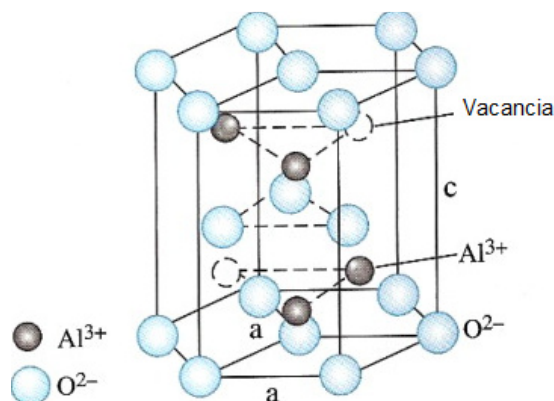


Figura 1.13 Estructura del α -alúmina³⁶

1.6 Aplicación de las Membranas Catalíticas de MOFs

En cuanto a la catálisis se ha reportado el uso de los MOFs en reacciones tales como: oxidaciones, hidrogenación, reacción de Friedel-Crafts, epoxidación de olefinas, transesterificación, entre otras³⁷.

La disociación o eliminación de iones metálicos en la molécula de coordinación puede producir redes vacías y dejar sitios ácidos de Lewis sobre la superficie, los cuales se aplican en la catálisis. Los MOFs como catalizadores heterogéneos pueden ser reusados hasta tres veces con una pequeña disminución en su actividad catalítica³⁷.

1.6.1 Aplicación del ZIF en catálisis

Los ZIFs son materiales porosos con características similares a uno de los más importantes catalizadores como lo son las zeolitas, se ha demostrado que el ZIF-8 es un eficiente catalizador para varias reacciones como lo son: síntesis de carbonatos, transesterificación, oxidación, epoxidación, producción de hidrógeno,

síntesis de monoglicéridos, acilación de Friedel-Crafts y la reacción de Knoevenagel⁹.

En cuanto a su aplicación como catalizador heterogéneo se ha empleado en reacciones como ácido de Lewis, base de Lewis y base de Bronsted. El ZIF que ha sido más usado como catalizador es el ZIF-8, el cual contiene sitios que actúan como ácido de Lewis Zn^{2+} . Cuando el tamaño de los cristales del catalizador es pequeño, éste ofrece mayor actividad catalítica que los cristales grandes, sugiriendo que la reacción ocurre principalmente en la superficie externa del cristal, donde se encuentran los átomos de nitrógeno básicos catalíticamente activos²³.

En este proyecto se realizarán algunas modificaciones al método de síntesis ya reportado. En este caso se empleará como primer paso el crecimiento, en el cual se aumentará la cantidad de ligante empleada, con el propósito de mejorar la integración de los cristales a la superficie del soporte y poder obtener una membrana uniforme.

Ya que en base a la literatura se sabe que un desafío común al sintetizar membranas de MOF es la débil unión entre la membrana y el sustrato poroso, ya que es insuficiente la interacción interfacial entre ambas. Esto depende del tipo de MOF que se vaya a sintetizar. Para los que usan ligantes de imidazol es importante el uso de los agentes de enlace, con el fin de mejorar la adhesión de los cristales. La unión covalente del ligando al sustrato también puede ocurrir durante la cristalización¹⁵.

Posteriormente se llevará a cabo la síntesis solvotermal, la cual es la más usada para obtener estos materiales. Para el ZIF-7 se va a emplear un disolvente diferente al DMF. En este caso será etanol, ya que es menos tóxico y más barato, además las moléculas de un disolvente voluminoso como lo es el DMF al integrarse dentro de las redes del ZIF, aumenta la formación de grietas, las cuales se desean evitar durante la eliminación o secado de la membrana.

Para el ZIF-8 se llevará a cabo el método antes mencionado, pero se reducirá la cantidad de formiato de sodio durante la síntesis, ya que se ha observado cierta dificultad al disolver grandes cantidad de este catalizador en metanol.

2. Hipótesis

Se sintetizarán membranas de ZIF-7 usando un disolvente diferente, etanol en lugar de DMF.

Al aumentar la cantidad de ligante en la síntesis de las membranas, mejorará la interacción entre el soporte y los cristales.

3. Objetivos

Sintetizar y caracterizar membranas de ZIF-7 y de ZIF-8 sobre soportes de α -alúmina, aumentando la cantidad de ligante y reduciendo la cantidad de formiato de sodio.

Obtener cristales y membranas de ZIF-7 empleando como disolvente al etanol.

Emplear las membranas catalíticas de ZIF-7 y ZIF-8 en la reacción de transesterificación a partir de aceite comestible usado (soya) como una posible aplicación.

4. Metas

Sintetizar y caracterizar las membranas catalíticas de ZIF-7 y ZIF-8 sobre el soporte de α -alúmina.

Realizar una prueba con las membranas catalíticas en la reacción de transesterificación.

5. Metodología

a. Elaboración del soporte de α -alúmina

Se emplea óxido de aluminio Al_2O_3 99.7% Sigma-Aldrich, se toma una muestra de 10g, la cual es hidratada con agua destilada y se mezcla manualmente en un mortero aproximadamente durante 10 min o hasta eliminar completamente los grumos. Posteriormente se toma una muestra de 2g y se coloca en unos dados de acero inoxidable de 2cm de diámetro para prensarla a 6 ton y formar el soporte, el cual tiene una forma de un disco con un diámetro de aproximadamente 2cm y un espesor de 0.5cm.

El soporte se deposita en la mufla para sinterizarlo y así mejorar su resistencia mecánica, primero a 800°C durante 30h y luego a 1100°C durante 2h, por último se deja enfriar a temperatura ambiente³⁸. Posteriormente una de las superficies del soporte es pulida con una lija de P1500 para tener la superficie lisa en donde se sembrarán los cristales.

b. Síntesis de las membranas de ZIF-7 por el método solvotermal

Primeramente se modifica la superficie del soporte con el ligante para promover la nucleación heterogénea, esto mediante una cristalización, en la cual se prepara una solución del ligante benzimidazol (3.62g) disuelto en etanol (50mL) a temperatura ambiente.

En base al método de síntesis de Mc Carthy et al. 2010, el soporte de α -alúmina se calienta a 200°C durante 20min, posteriormente se va agregando poco a poco la solución del ligante (0.5mL) manteniendo la temperatura. Se deja evaporar y después se sónica, después se coloca otra vez en la estufa para volver a adicionar el ligante, este procedimiento se repite seis veces hasta que se observa un cambio de color en la superficie del soporte (café), lo cual indica que el ligante se está integrando a la superficie del soporte.

Una vez que la superficie del soporte contiene cristales del ligante, se continúa con el crecimiento de la membrana, el cual se lleva a cabo colocando el soporte

en la autoclave (45mL) a 120°C durante 3h, sumergiéndolo en una solución de etanol (40mL) que contiene 0.81g *bIm*, 0.25g *NaCOOH* y 1.53g *ZnNO₃ · 6H₂O*. Al término de esta reacción se deja enfriar a temperatura ambiente, se enjuaga con etanol y se deja secar.

c. Síntesis de las membranas de ZIF-8 por el método solvotermal

De la misma manera que se sintetiza el ZIF-7, se realiza la cristalización para el ZIF-8, sin embargo en este caso el ligante empleado es el 2-metilimidazol (3.62g) disuelto en metanol (50mL).

Después de realizar dicha modificación del soporte con el ligante se sintetiza la membrana por el método solvotermal empleado para la síntesis del ZIF-7.

En este caso para el ZIF-8 que se colocan el soporte en la autoclave a 120°C durante 4h, con una solución de metanol (40mL) que contiene 0.4g *mIm*, 0.25g *NaCOOH* y 0.365g *ZnNO₃ · 6H₂O*. Posteriormente la reacción se deja enfriar a temperatura ambiente, se lava la membrana con metanol y se deja secar.

d. Caracterización

Difracción de Rayos X de polvos

La fase de los cristales de ZIF-7 y ZIF-8 se analizaron con el uso de un difractómetro de polvos Bruker D8 Advance con geometría Bragg-Bretano, radiación de CuK α , y detector Linxeye, en un rango 2 θ de 5 a 70° con un tamaño de paso de 0.02° y una potencia de tubo de 25mA y 35kV.

Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

Para el análisis de la morfología, tamaño y composición se utilizó el microscopio electrónico de barrido, JEOL JSM-6510LV; con un voltaje de aceleración de 12 a 15kV, filamento de tungsteno, cuenta con detectores de electrones secundarios y retrodispersos, además de tener acoplado un detector de rayos X, para análisis químico por medio de Dispersión de Energía (EDS) marca OXFORD, con resolución de 137 eV.

Análisis Termogravimétrico (TGA)

Para el perfil de estabilidad y descomposición del ZIF-7 y ZIF-8 se empleó el Analizador térmico Netzsch modelo STA 449 F3 Jupiter, en un rango de 25 a 900°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.

Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

Se analizó la presencia de los grupos funcionales del éster metílico producto de la reacción de transesterificación. Este se realizó mediante un Espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier modelo Tensor 27, Bruker, con una fuente MIR y con el accesorio de ATR modelo Platinum ATR, Bruker con cristal de diamante.

Análisis de las Propiedades Texturales (fisisorción)

Para conocer propiedades texturales como el área superficial y el tamaño de poro, se usó el equipo de Autosorb-iQ para la fisisorción el cual viene equipado con estaciones de de-gasificación con una bomba de alto vacío, con atmósfera de nitrógeno y con el método de BET.

e. Anexo (prueba catalítica)

Prueba para la aplicación potencial en catálisis

La reacción de transesterificación se llevó a cabo en una celda a 60°C, donde el flujo de reactivos pasó a través de la membrana tanto de ZIF-7 como de ZIF-8. La relación molar que se usó fue 1:5 de aceite usado comestible (soya) y metanol.

Carta de envío del artículo

Journal of Porous Materials

ZIF-7 and ZIF-8 membranes supported on α -alumina as catalysts for the transesterification reaction
 --Manuscript Draft--

Manuscript Number:	JOPO-D-15-00527
Full Title:	ZIF-7 and ZIF-8 membranes supported on α -alumina as catalysts for the transesterification reaction
Article Type:	Manuscript
Keywords:	Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs); ZIF-7; ZIF-8; catalytic membrane; transesterification
Corresponding Author:	VICTOR VARELA GUERRERO, Ph. D. TOLUCA, MEXICO MEXICO
Corresponding Author Secondary Information:	
Corresponding Author's Institution:	
Corresponding Author's Secondary Institution:	
First Author:	YOSIRINE QUETZALLI SILVA REYNOSO, BACHELOR
First Author Secondary Information:	
Order of Authors:	YOSIRINE QUETZALLI SILVA REYNOSO, BACHELOR JUAN EDUARDO RODRÍGUEZ GÓMEZ, BACHELOR ALFREDO RAFAEL VILCHIS NESTOR, DOCTORATE VICTOR SANCHEZ MENDIETA, DOCTORATE VICTOR VARELA GUERRERO
Order of Authors Secondary Information:	
Funding Information:	
Suggested Reviewers:	Jeong Hae-Kwon jeong@chemail.tamu.edu I suggest this person because he works with similar type of material Daniel F Shantz shantz@mail.che.tamu.edu I suggest this person because he has knowledge about this topic Joaquin Coronas coronas@unizar.es I suggest this person because he has knowledge about this topic Michael Tsapatsis tsapa001@umn.edu I suggest this person because he works with similar type of material

ZIF-7 and ZIF-8 membranes supported on α -alumina as catalysts for the transesterification reaction

Y. Q. Silva-Reynoso¹, J. E. Rodríguez-Gómez¹, A. R. Vilchis-Nestor², V. Sánchez-Mendieta¹, V. Varela-Guerrero*²

¹ Posgrado en Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México. Paseo Tollocan esq. Paseo Colón s/n Toluca, Estado de México, C.P. 50120, México

² Centro Conjunto en Química Sustentable UAEM-UNAM
Carretera Toluca-Atlacomulco km 14.5 Toluca, Estado de México, C.P. 50200, México
*vvarelag@uaemex.mx

Abstract

ZIF-7 and ZIF-8 membrane have been synthesized by solvothermal method. Significant improvements were done during the synthesis in order to improve the intergrown of the membranes. In this work the new phase transition of ZIF-7 was synthesized using a different solvent. On the other hand the crystalline structure of ZIF-8 has been confirmed from the powder X-ray diffraction. The membrane thickness identified by SEM was about 15–10 μ m respectively. Also both materials have high thermal stability as shown in the TGA analysis. The nitrogen adsorption isotherms show that the phase transition of ZIF-7 corresponds to a narrow pore, therefore the surface area and the total pore volume were very low. In the case of ZIF-8, the type-I isotherm was obtained with a BET specific surface area of 1274 m²/g.

Nowadays, biodiesel is an alternative fuel to replace the diesel with many advantages, principally for reduce the pollution in the environment. For that reason the transesterification reaction was done at 60°C using the catalytic membranes of ZIF-7 and ZIF-8. Finally the IR analysis was performed to confirm the organic functional groups of the products obtained.

Keywords:

Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs); ZIF-7; ZIF-8; catalytic membrane; transesterification.

1. Introduction

Metal organic frameworks (MOFs) are novel porous crystalline materials consisting of metal ions or clusters interconnected by a variety of organic linkers[1]. Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) a sub-family of MOFs, consist of transition metal ions (Zn²⁺ or Co²⁺) bridged by imidazolate linkers (Im) which form 3D tetrahedral frameworks[2].

The primary building of ZIFs is made of M–Im–M (M= tetrahedral coordinated metal ion and Im= imidazolate), the angle is similar to the Si–O–Si angle preferred in zeolites (145°), this has led to the synthesis of a large number of ZIFs with zeolite-type tetrahedral

topologies[2]. The structure adopted depends on the type of the imidazolate and solvent used[3].

ZIFs are more versatile in their properties than zeolites because various functional substituents can be introduced at the organic imidazolate linker. Another important feature of ZIFs is their hydrophobic surfaces, which give ZIF membranes certain advantages over zeolite membranes in the separation of H_2 in the presence of steam[1]. Also, some ZIFs exhibit good thermal and chemical stability compared to most other MOFs. Therefore, ZIFs are investigated for potential applications in various fields such as gas storage, separation, catalysis, sensing, drug delivery and fabrication of advanced carbon materials[4].

Due to the robust imidazolate linkers and the strong bonding between the transition metal ions and imidazolate, ZIFs show high stability towards heat, moisture and solvents, therefore they are promising candidates for industrial applications[5]. The pore size of ZIFs is usually less than 5\AA , which is in the range of small molecular gases and liquids. Due to the versatility of imidazolate linkers, the pore size and surface property of ZIFs could be adjusted by using different linkers[2].

ZIF-7 (Fig. 1) was discovered by Huang *et al.*[6], it is formed by connecting Zn metal cluster through benzimidazole (bIm) linkers. It has a sodalite topology[7], with largest cavity diameter 5.6\AA and small pore apertures 2.4\AA [8].

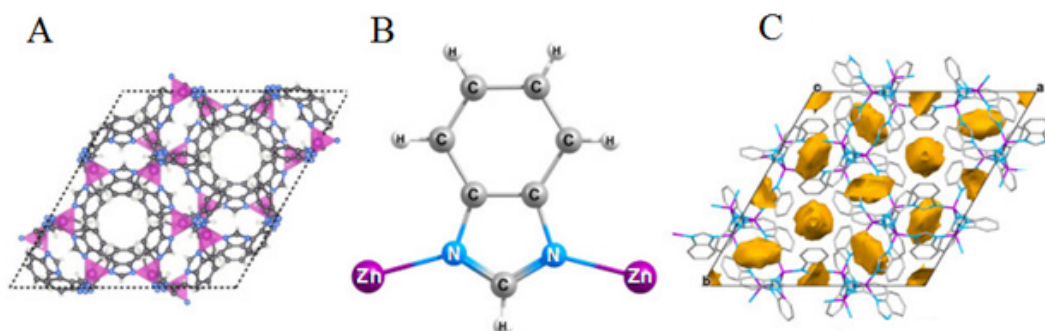


Fig. 1 (A) The inorganic building units are represented by the ZnN_4 tetrahedra. (B) The bond between bIm and Zn in ZIF-7. (C) The complex pore morphologies and SAV (Solvent accessible volume)[9]

ZIF-8 (Fig. 2) was first reported by Yaghi's group using a solvothermal synthesis method in DMF[10]. It is comprised of Zn atoms interconnected with 2-methylimidazole (mIm) ligands, forming the sodalite (SOD) zeolite like structure with large cavities (11.6\AA) and small pore apertures (3.4\AA)[11], suggesting that high-quality ZIF-8 membranes could distinguish propylene from propane based on size[12].

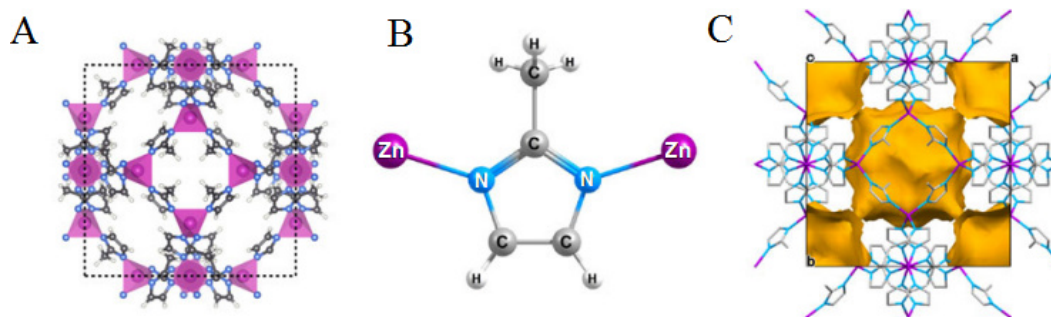


Fig. 2 (A) The inorganic building units by the ZnN_4 tetrahedra. (B) The link between mIm and Zn of the ZIF-8. (C) The pore morphologies and SAV[9]

The formation of ZIF-7 and ZIF-8 involved the process of nucleation and crystallization, the linker benzimidazole or methylimidazole dissolved in the solvent by losing a proton ion (H^+) and formed the imidazolium ion which was rich in electrons. Zn^{2+} from the zinc source reacted with the imidazolium ion to form a building unit of ZIF-7 or ZIF-8. The Zn atom of a building unit bridged to the other building units through the linkage with N atom forming six-membered rings[13].

ZIF membranes are prepared by growing a thin ZIF layer on porous substrates such as porous ceramic, stainless steel discs, tubes and porous polymer sheets. The porous substrates provide mechanical support for the ZIF layer, and exhibit minimal permeation resistance. The quality and nature of the substrates, such as surface roughness, pore size and chemical composition, has a significant effect on the formation of the ZIF layer[2]. For example, the alumina is used as a heterogeneous catalyst support because of its high surface area, simple structure and availability[14].

Biodiesel is a clean-burning diesel fuel produced from vegetable oils, animal fats, or grease. Its chemical structure is that of fatty acid alkyl esters (FAAE), and is produced by transesterification. This reaction consists of transforming triglyceride into FAAE, in the presence of an alcohol (methanol, ethanol) and a catalyst (alkali, acid, enzyme) with glycerol as a major by-product[15].

Biodiesel is renewable, and does not contain any sulphur, aromatic hydrocarbons, metals or crude oil residues. Like petroleum diesel, biodiesel operates in compression ignition engines such as those used in farm equipment, and private and commercial vehicles. Essentially no engine modifications are required, and biodiesel maintains the payload capacity and range of diesel. Because biodiesel is oxygenated, it is a better lubricant than diesel fuel, increasing the life of engines, and is combusted more completely. The higher flash point of biodiesel makes it a safer fuel to use, handle and store[15].

In this work ZIF-7 and ZIF-8 membranes were synthesized with some modification on the solvothermal method previously reported. These membranes were used as heterogeneous catalyst for the transesterification reaction. The triglyceride comes from the waste cooking oil, which is an environment friendly way to use this residue from the food companies or

restaurants. A mixture of alcohol and waste oil was passed through the membrane at 60°C, in order to obtain biodiesel (methyl ester).

2. Experimental

All chemicals, alumina (Al_2O_3 , 99.7 % Sigma-Aldrich), benzimidazole (bIm $C_7H_6N_2$, 98% Sigma-Aldrich), 2-methylimidazole (mIm $C_4H_6N_2$, 99% Sigma-Aldrich), sodium formate ($CHNaO_2$, >99% Sigma-Aldrich), zinc nitrate hexahydrate ($N_2O_6Zn \cdot 6H_2O$, 98% Sigma-Aldrich), ethanol (C_2H_6O , 96% Hycel), methanol (CH_4O , 99.95% J.T. Baker), were used without further purification.

2.1 Supports of α -alumina

Homemade α -alumina discs were elaborated according to the method reported by Lai *et al*[16]. The discs were made by mixing 10g of Al_2O_3 with 2mL of distilled water. Then one sample of 2g of this mixture was taken and pressed inside of a holder of stainless steel using 6t in a hydraulic press. After in a furnace the sintering took place at 800°C for 30h and additional at 1100°C for 2h. Finally one side of the support was polished by SiC sandpaper (Buehler, grit size P1500) until no scratch was observed. The disk has 2.2cm of diameter and 0.2cm of thickness.

2.2 Support modification

Ligand solutions were prepared by adding 1.81g of benzimidazole to 25mL of ethanol for ZIF-7 and 1.81g of 2-methylimidazole to 25mL of methanol followed by stirring for 20min at room temperature.

Polished α -alumina supports were dried in a convection oven at 200°C[17]. The solutions were dropped covering the entire support surface (~0.5-1mL was used). After dropping, the oven was closed and the solution was evaporated for 10min, this step was repeated three times. When the support is dried the support was taken out from the oven and it was sonicated in ethanol (for ZIF-7) or methanol (for ZIF-8) for 10s. Then the support was returned to the oven. The process was repeated three times and the color of the surface changed from white to little brown.

2.3 ZIF-7 crystals and membrane

The crystals and the membrane of ZIF-7 were synthesized by solvothermal method[17] with some variations and with different solvent. A solid mixture of 0.25g of sodium formate, 0.81g of bIm and 1.53g of zinc nitrate hexahydrate was dissolved in 40mL of ethanol by stirring for 20min at room temperature. The support was placed in a Teflon holder in a vertical position. Then the support was immersed in the solution in a 45mL Teflon autoclave and heated in an oven at 120°C for 3h. After natural cooling at room temperature, the membrane was washed with ethanol and dried at 40°C overnight.

2.4 ZIF-8 crystals and membrane

The ZIF-8 was successfully synthesized by solvothermal method reported in the literature[17] with some modifications and less catalyst. A solid mixture of 0.25g of sodium formate, 0.4g of mIm and 0.365g of zinc nitrate hexahydrate was dissolved in 40mL of

methanol by stirring for 20min at room temperature. The support was placed in a Teflon holder with a vertically position. Then the support was immersed in the solution in a 45mL Teflon autoclave and heated in an oven at 120°C for 4h. The autoclave was removed from the oven and was cooled down at room temperature. Finally the membrane was washed with methanol and dried at 40°C overnight.

2.5 Transesterification reaction

The transesterification reaction was made using waste cooking oil (soybean). The oil was previously heated at 100°C to remove the moisture. The oil to methanol ratio used was 1:5; these reactants were stirred for 20min at 25°C. Previously the catalytic membrane was heated in a heated cell at 60°C. The mixture was passed through the catalytic membrane; the total time of contact was approximately 1h. Finally a mixture of methyl esters, ethanol and glycerol were obtained with some oil remaining unreacted.

2.6 Characterization

ZIF-7 and ZIF-8 were characterized by XRD, the patterns were measured using a Bruker D8 Advance X-ray diffractometer with CuK α radiation. The crystals and membrane of ZIF-7 and ZIF-8 were pre-coated with a thin gold film and analyzed by SEM (JEOL JSM-6510LV) operated at 15kV to examine the size and morphology. The TGA analysis was performed under a nitrogen atmosphere from 25 to 900°C with a heating rate of 10°C/min using a thermogravimetric analyzer Netzsch STA 449 F3 Jupiter. The N₂ adsorption experiment was performed by Autosorb-iQ, the crystals of ZIF-7 and ZIF-8 are dried in an oven at 40°C overnight, and the evacuated at 150°C for 24h. The FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) was used to characterize the product of the transesterification reaction to identify the organic functional groups; the analysis was performed by Bruker Tensor 27.

3. Results and discussion

3.1 Powder X-ray diffraction (XRD)

In the case of the ZIF-7, the diffraction peaks from the XRD pattern shown in Fig. 3 are different from the ZIF-7 synthesized with DMF[18]. Some reports indicate that the structure of the framework depends on the type of imidazolate and solvent used[3]. In this work for the synthesis of the ZIF-7, ethanol was used instead of DMF mainly because is less toxic, more accessible and it is well-known that rather bulky solvent molecules used for ZIF-7 synthesis are included in the framework cages, thereby making activation without crack formation is very difficult using DMF.

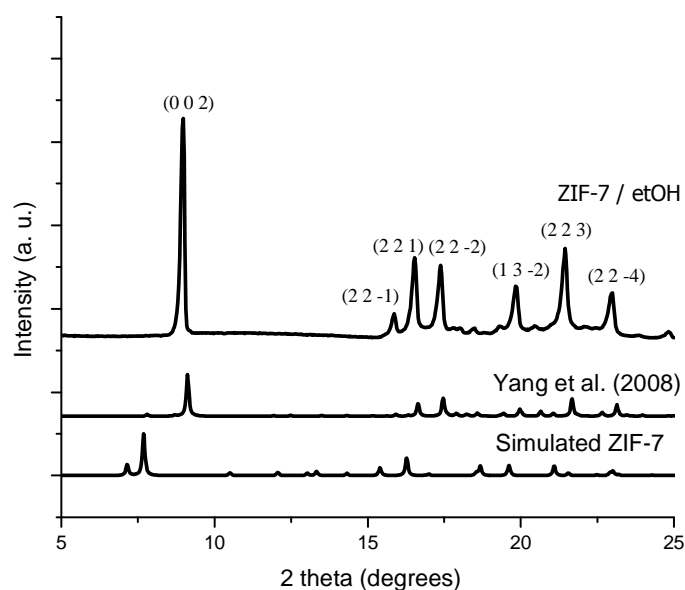


Fig. 3 XRD pattern of ZIF-7 synthesized with ethanol compared with the simulated[18] and the phase transition reported by Yang *et al*[18]

The XRD analysis shows the different structure that was obtained. This structure is a phase transition that was recently reported by Yang *et al*[18]. The phase synthesized has a monoclinic crystal system (Table 1) and it is described like an irreversible phase transition from large-pore (lp) to narrow-pore (np), where the primary guest–hosting cavity decreases in size on the transformation from one phase to other[19]. This phase has a (4, 4) square planar grid structure formed by quadruply linked corner-shared networks of Zn(II) and benzimidazole in a tetrahedral form, this ZIF-7 phase is the densest phase reported[18].

Table 1 Crystallographic and pore information of ZIF-7 synthesized with (DMF) and ethanol[18]

	ZIF-7 (DMF)	ZIF-7 (ethanol)
Formula	Zn(PhIm) ₂	Zn ₄ (PhIm) ₁₆
Crystal system	Rhombohedral	Monoclinic
Space group	$R\bar{3}$	$C2/c$
<i>a</i> [Å]	22.989 (3)	16.106 (3)
<i>b</i> [Å]	22.989 (3)	19.511 (4)
<i>c</i> [Å]	15.763 (3)	16.126 (3)
α [deg]	90	90
β [deg]	90	90
γ [deg]	120	96.37 (3)
<i>V</i> [Å³]	7214 (2)	5036 (1)
Density [Mg/m³]	1.242	1.581
<i>V</i> (void) [Å³]*	1675 (23.2%)	0

*Void analysis was carried out with Mercury 3.1 using a probe radius of 1.2 Å and a grid spacing of 0.7 Å.

Therefore, the solvent that is used in the synthesis is very important, because the guest molecule incorporated modifies the structure of the ZIF where the pore could be bigger or smaller. In this work a smaller pore was obtained due to the size of the guest molecule (ethanol) that is smaller than DMF.

The phase structure of the ZIF-8 sample was confirmed by the XRD pattern (Fig. 4). The close match of the locations of the main peaks (2θ) from simulated and the experimental XRD pattern suggests that ZIF-8 sample synthesized in this work has the correct phase structure with a good crystallinity. The pattern is in a good agreement with the results from the study on ZIF-8 by McCarthy *et al.*[17] with a similar method of synthesis but in this work less quantity of catalyst was used, despite these variations there is no modification in the structure.

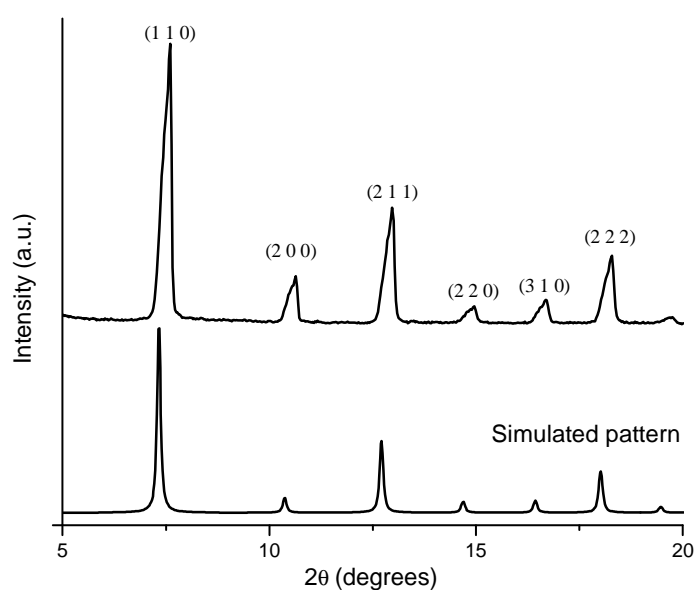


Fig. 4 XRD patterns of the ZIF-8 synthesized membrane and the simulated one[17]

3.2 SEM analysis

SEM showed that the morphology and particle size can vary according to the synthesis method. In this case polyhedral crystals with a variable size were obtained. Fig. 5 shows the SEM images of ZIF-7 and ZIF-8 membranes prepared in this work. It can be seen that the crystals of ZIF-7 (Figure 5.A and 5.B) are cubic and rectangular shape, with length between 5-10 μm and the thick of the membrane is 15 μm (Figure 5.C). In the case of the ZIF-8 (Figure 5.D and 5.E) the size of the crystals is between 1-5 μm with a rhombic dodecahedron shape and the thick of the membrane is approximately 10 μm (Figure 5.F).

In the SEM images the crystals of the membranes are well intergrown, this is very important because heterogeneous nucleation and crystal growth are in competition with homogeneous nucleation. In order to prevent excessive homogeneous crystal formation, it is often necessary to maintain precursor concentrations low. This results in a much smaller number of nuclei and their growth into bigger crystals in a longer time scale as compared to the case with high precursor concentrations[12].

Also it is important to consider the function of the Thiele modulus, in this case the reaction (crystallization) and diffusion occur simultaneously and both of these kinetic processes are competing. For example, if the reaction rate is too slow as compared to the diffusion rate (low Thiele modulus), most of the metal ions will completely diffuse from the support to the solution and the homogeneous nucleation will be preferred.

Therefore the reaction should be faster than the diffusion (high Thiele modulus), in this way the heterogeneous nucleation can happen before metal ions are unavailable in the surface of the support. The Thiele modulus can be increased by raising the reaction rate modifying some parameters as high temperature and/or adding catalysts[12].

Another important observation is the use of the sodium formate as catalyst, which generates the deprotonation of the ligand molecules and promotes the high reaction rate as compared to the diffusion rate, favoring the heterogeneous nucleation[17] allowing to uniform growth of crystals in all directions, giving rise to continuous well-intergrown films[11].

Finally, according to some reports the drying process can be a significant factor in causing film fracture[20], due to the capillary stress induced in the films which cause cracks. To prevent this problem, ethanol was used in ZIF-7 membrane and also both autoclaves should be cooling at room temperature with a low cooling rate.

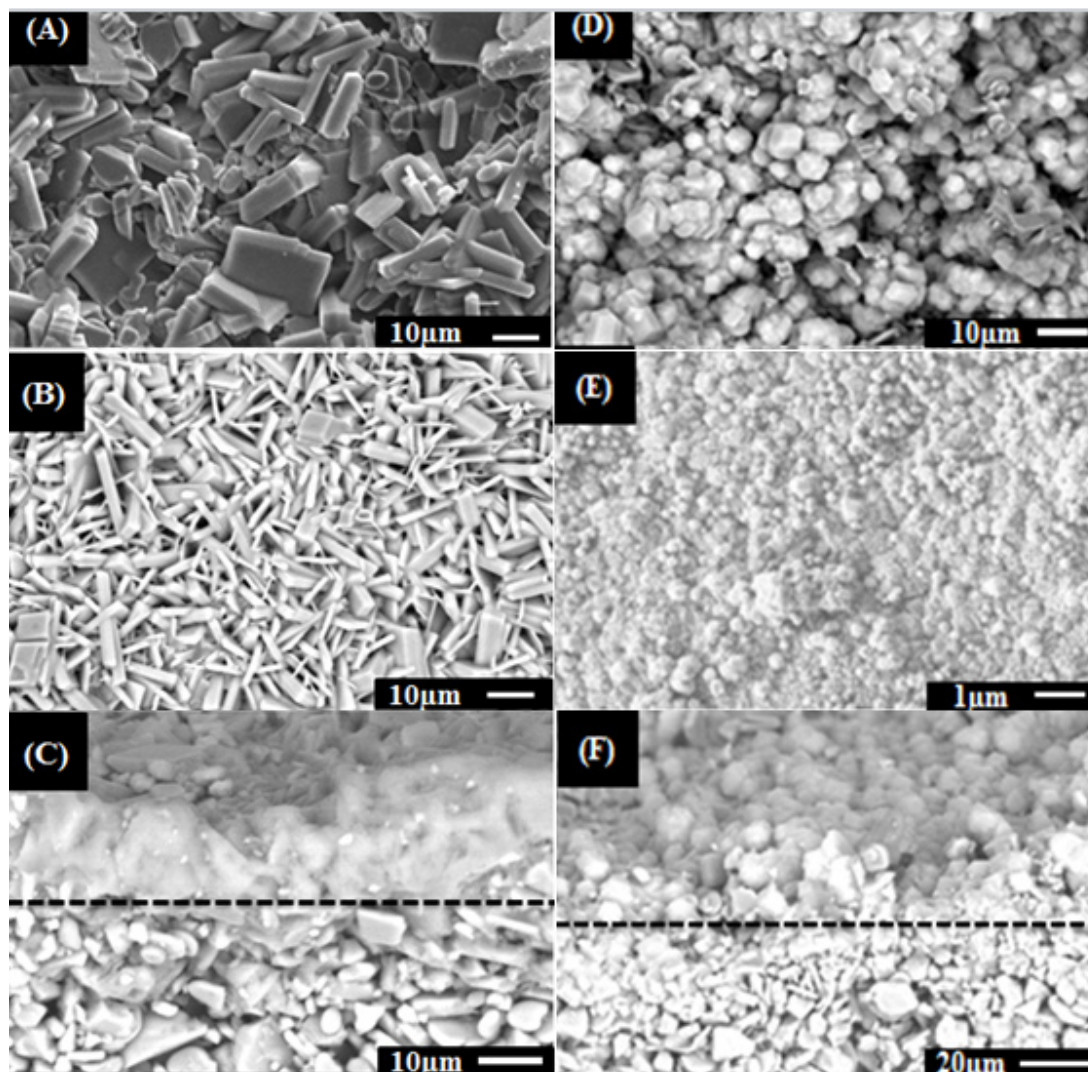


Fig. 5 SEM images of (A) crystals, (B) top of view and (C) cross section ZIF-7 membrane (D) crystals, (E) top of view and (F) cross section ZIF-8 membrane

3.3 Thermal analysis (TGA)

TGA characterization is often adopted to show the thermal stability of ZIFs materials[21]. The TGA curve of ZIF-7 (Fig. 6) indicate that the first weight change was estimated as 12.15%, mainly because of the desorption of guest molecules like ethanol and water between 25 and 160°C.

The second weight loss was approximately 6.10% from 160°C until 400°C, which could correspond to the decomposition of benzimidazole and sodium formate, because their decomposition temperatures are 170 °C and 253 °C respectively.

The TGA result shows that the third weight loss starts at around 400°C, corresponding to the decomposition of the framework. Previous studies indicate by XRD pattern, the decomposition of the framework of the ZIF-7 structure was converted into zinc oxides at

~400 °C[21]. Moreover, this TGA analysis showed that the ZIF-7 membrane had excellent thermal stability.

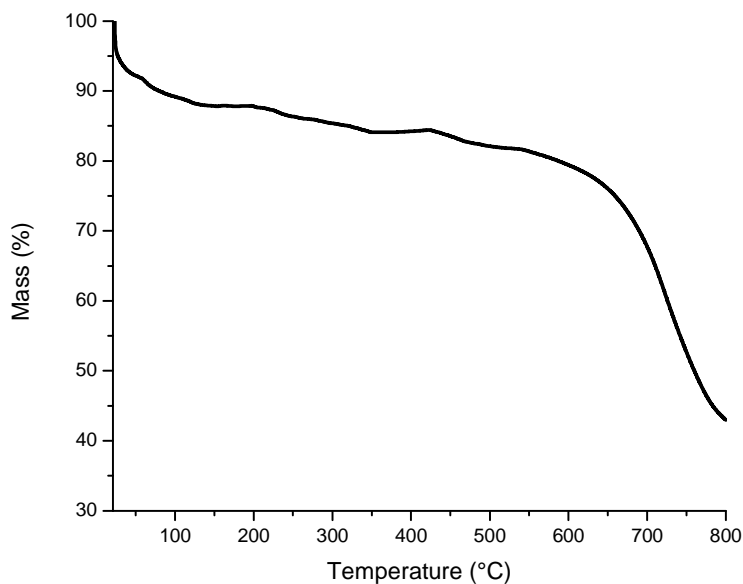


Fig. 6 TGA analysis of ZIF-7

The TGA curve of ZIF-8 (Fig. 7) shows the first weight-loss of 12.46% between 25 and 150°C corresponding to the loss of the methanol and some water molecules from the cavities.

The second weight loss started after 400°C corresponding to the decomposition of the framework. After the decomposition approximately 42% of the starting weight remained, corresponding to the formation of zinc oxide.

In conclusion ZIF-7 and ZIF-8 have high thermal stability, which is an important property for potential applications in industrial processes.

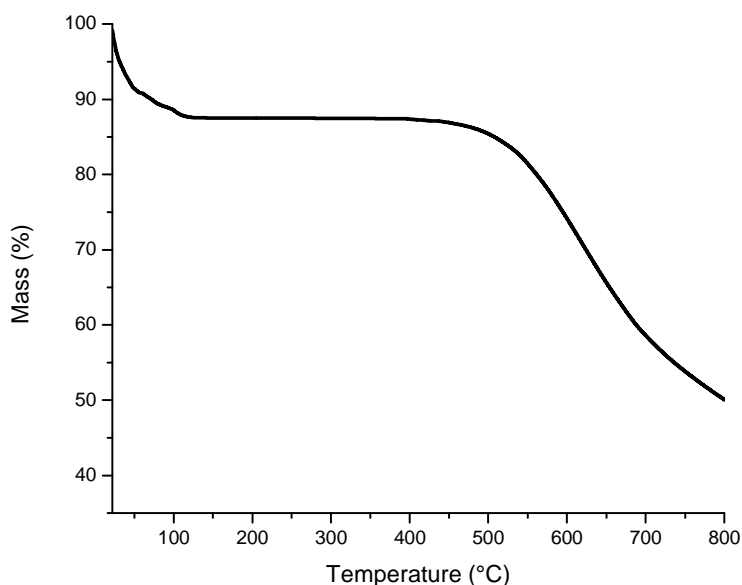


Fig. 7 TGA analysis of ZIF-8

3.4 Adsorption isotherms

The isotherm of N_2 (Fig. 8) for ZIF-7 shows the low quantity of N_2 that is adsorbed, which indicates that the pore is very small, this should be attributed to the different solvent that was used. The obtained phase of the ZIF-7 corresponds to a narrow pore. Also the surface area is low compared to other ZIFs. In this work the total pore volume is about $2.17 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$, and the surface area from BET (Brunauer-Emmett-Teller) analysis was $\sim 1.969 \text{ m}^2/\text{g}$. In previous reports with the same phase of ZIF-7 (narrow pore), the surface area from BET analysis reported was between 4 and $150 \text{ m}^2/\text{g}$ [21].

On the other hand, there are some reports where they found no adsorption of N_2 or H_2 in the range 77 to 298°K, due to the small pore diameter in ZIF-7[22]. Therefore, in some cases the CO_2 adsorption is used as the routine measurements for the basic characterization[19]. In this case it is important to consider for the adsorption process that molecular size does not correlate directly with molecular weight, because the kinetic diameter is the principal parameter.

For example the kinetic parameter of N_2 is greater than CO_2 . For this reason the ZIF-7 has high CO_2 permeability making it candidate material for CO_2/CH_4 and CO_2/N_2 separation[23]. Moreover the window of ZIF is very flexible, so that a larger molecule can diffuse through the narrow aperture due to the organic linker rotation induced by the guest molecules[23].

In the isotherm two regions can be distinguished: at low pressures, the uptake is very low while in the step region where the adsorbed amount increases with high pressure. Also there is an important hysteresis type H_3 . This hysteresis consists of aggregates or agglomerates of particles forming slit shaped pores with no uniform size and/or shape[24], which corresponds to a common feature of flexible frameworks[19].

The phase synthesized of ZIF-7 was considerably dense with no accessible microporous structures, so it could be difficult to use for some practical membrane or adsorption separations.

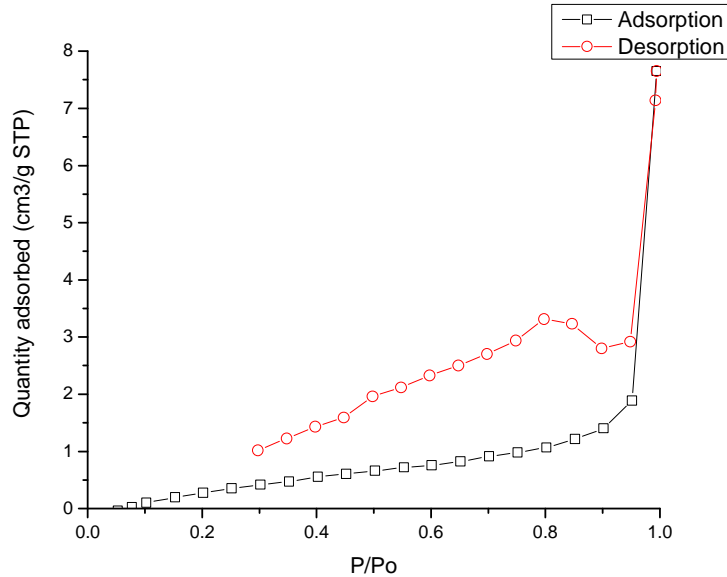


Fig. 8 N₂ adsorption isotherms for ZIF-7

The N₂ adsorption measurement (Fig. 9) shows a type I isotherm for microporous material. The adsorption takes place at very low relative pressures because of strong interaction between pore walls and adsorbate. The microporous volume is about 0.6642cm³/g and the BET surface area is 1274m²/g. This area is very close to the value that were reported previously by Nune *et al.* (BET surface area 1264 m²/g with a micropore volume of 0.51cm³/g)[25] and Cravillon *et al.* (BET surface area 962 m²/g, micropore volume 0.36cm³/g)[26].

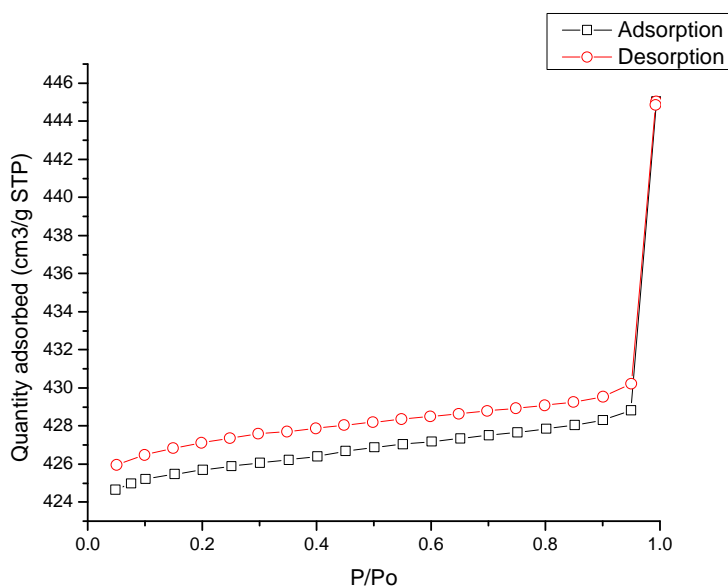


Fig. 9 N₂ adsorption isotherms for ZIF-8

Finally comparing both isotherms the main difference besides the transition phase in ZIF-7 is the linker which has different size, since the bIm (benzimidazole) is bigger than mIm (methylimidazole) causing a smaller pore for ZIF-7. There is a report of hybrid ZIFs where they demonstrated that the inclusion of bIm in the structure of ZIF-8 reduces the maximum quantity adsorbed of N₂ and decreases the micropore volume of the framework. For example there is a 40% micropore volume reduction from pure ZIF-8 at only 20% of bIm aggregated. This indicates that the bulky bIm linkers are much less amenable to rotational displacement[27].

3.5 Catalytic activity

ZIFs are highly crystalline porous materials with high thermal and chemical stability. Lewis acid, Lewis base and Brønsted base catalyzed reactions have been reported using ZIFs[3].

In this work ZIF-7 and ZIF-8 membranes were used in order to catalyze the reaction of transesterification. For this reaction there are some reports in which ZIF-8 was used, however there are no reports for ZIF-7.

For example Chizallet *et al.* used the ZIF-8 for the transesterification reaction of vegetable oil using a variety of alcohols (methanol, ethanol, 1-propanol, 1-butanol, isopropanol and terbutanol) at 473 °K. Methanol exhibited higher activity to monoglycerides than the other alcohols, which correlated well with the acidity of linear alcohols[3].

The reaction of transesterification is shown in Fig. 10 and consists in triglyceride reacts with three moles of methanol to give three moles of fatty acid methyl ester and one mole of glycerol through reversible reactions.

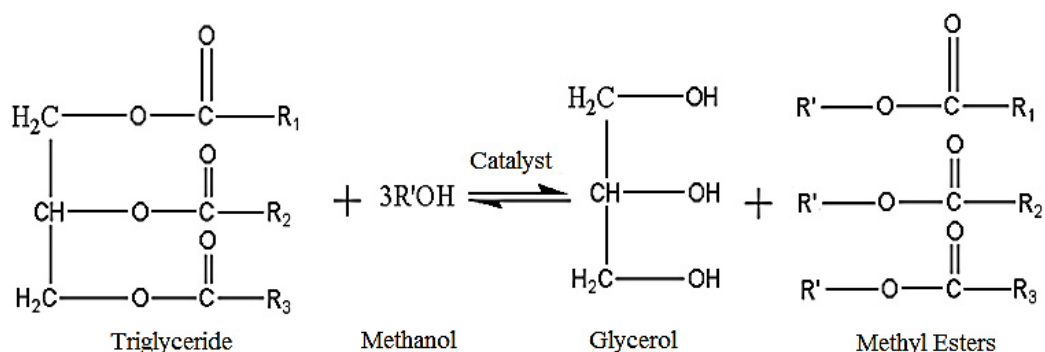


Fig. 10 Reaction of Transesterification

The mechanism proposed is that the reaction involves alcohol deprotonation and the activation of ester; alcohol is activated on the Lewis acid (Zn^{2+} ions) and the base (OH^- or N^-) sites, whereas ester on the Zn^{2+} ions and Brønsted acid (NH) sites to form the product[3].

The choice of catalyst is one of the most critical issues that are being discussed by industries. Therefore is very important to select the best catalyst, based on the advantages and disadvantages of the catalysts. The catalytic membranes are heterogeneous catalysts that have some important advantages over heterogeneous catalysts. For example these type of catalysts are environmentally friendly, easily recycle, small amounts of catalyst is required, less separation difficulty and lower cost of separation[28].

In this work, a 1:5 oil: methanol mix was passed through catalytic membranes (ZIF-7 and ZIF-8) at $60^\circ C$ during 1h these variables were chosen based in the work of Shailendra Sinha *et al.* [29]

FT-IR spectroscopy was used to study the structural composition of methyl esters of fatty acids (FAME) obtained, in the range of $4000-400\text{ cm}^{-1}$ (Table 2).

Table 2 FT-IR data presenting various functional groups (methyl esters)

Peak	Wave number (cm^{-1})	Group attribution	Vibration type
1	3009	=C-H	Stretching
2	2923	-CH ₂	Asymmetric stretching vibration
3	2854	-CH ₂	Symmetric stretching vibration
4	1743	-C=O	Stretching
5	1462	-CH ₂	Shear-type vibration
6	1376	-CH ₃	Bending vibration
7	1160	C-O-C, -C-O	Symmetric stretching vibration
8	721	-CH ₂	Plane rocking vibration

In the obtained FT-IR spectra, eight major absorption peaks were obtained as shown in Fig. 11 and 12. The peak at 3009 cm^{-1} , correspond to vinylic/olefinic, the peaks at 2923-2854

cm^{-1} correspond to (C-H). The peaks in the range of $1462\text{--}1376\text{ cm}^{-1}$ show bending vibration that corresponds to methyl, methylene hydrocarbon and unsaturated (C=C) portion. The peaks that appeared in the range of $1236\text{--}1098\text{ cm}^{-1}$ show a shear type vibration that corresponds to C-O, while, the peak that rose at 721 cm^{-1} , identifies the rocking bending vibration of methylene groups. The characteristic peak in the biodiesel sample that appeared at 1743 cm^{-1} shows a strong band of carbonyl group of methoxy ester ($-\text{CO}-\text{OCH}_3$). The appearance of these peaks infers the synthesis of methyl esters[30],[31],[32].

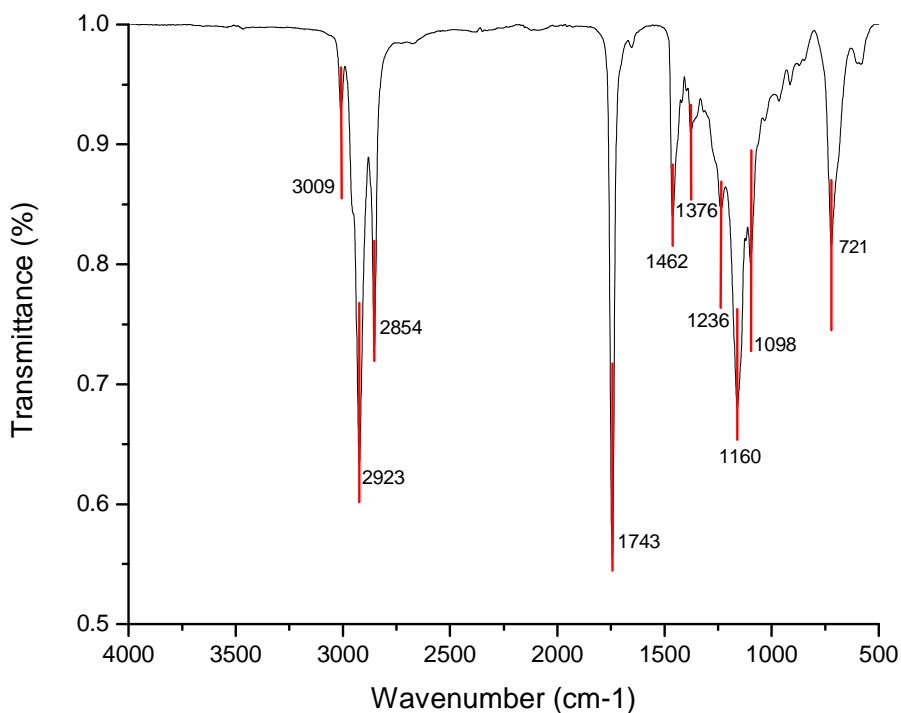


Fig. 11 FT-IR spectrum of biodiesel representing major absorption peaks using the ZIF-7 membrane

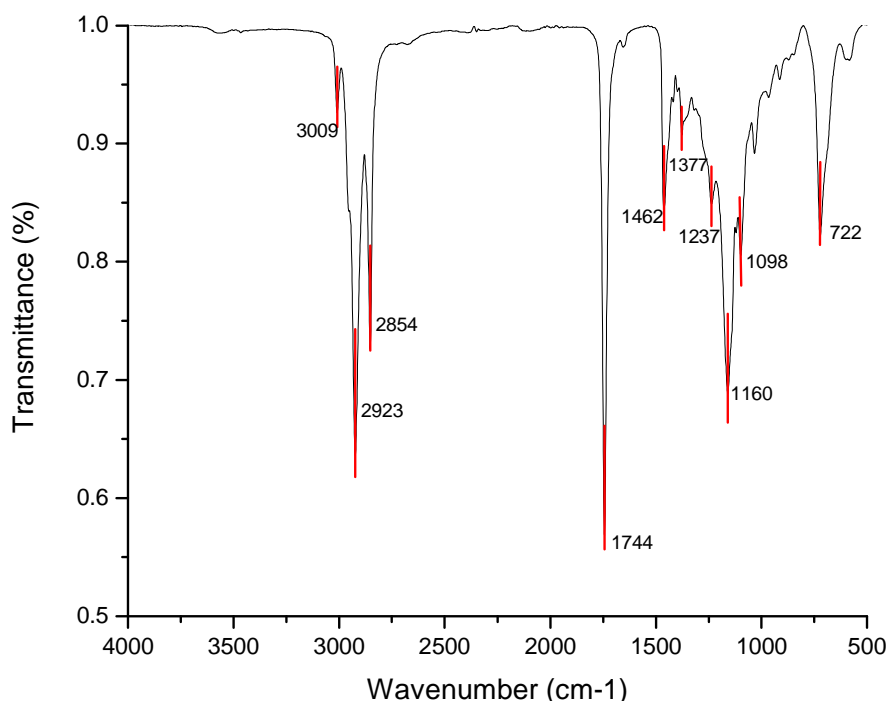


Fig. 12 FT-IR spectrum of biodiesel representing major absorption peaks using the ZIF-8 membrane

It is not observed any significant difference between the infrared spectrum of the ZIF-7 and ZIF-8 (Figure 11 and 12). Although during the process the flow using the ZIF-7 membrane was slower, because the pore size is smaller compared with the ZIF-8. Biodiesel major groups were found in the graphs of FT-IR, but complementary characterizations should be performed. Both membranes can be used for catalytic reactions, but should be investigated the important parameters for each reaction.

For example in this case the molar ratio could be increased, because one of the most important parameters affecting the yield of ester is the molar ratio of alcohol to vegetable oil. The stoichiometry of the transesterification reaction requires 3:1 molar ratio to yield 1mol of ester and 1mol of glycerol, but most researchers found that excess alcohol was required to drive the reaction close to completion. Also the temperature and the time could be increased; some reports obtained the highest methyl ester yield at 65°C. This temperature coincides with the reflux temperature of methanol[33], [29].

This is a continuous process to obtain biodiesel. In order to improve the yield and quality of the methyl ester, the combination of the parameters (molar ratio of methanol to oil, amount of catalyst, reaction temperature and reaction time) that give optimum biodiesel yield are currently under investigation. However the variations of the parameters depend on the type of oil, alcohol and catalyst that is used.

Finally some reports indicate that ZIFs as catalysts could be reused without a significant degradation in catalytic activity[34]. In a future work these membranes should be used several times in order to know the lifetime of the catalyst.

For future work, other complementary techniques such as GC chromatography, ^{13}C and ^1H NMR will be utilized for characterization and quantification of biodiesel.

4. Conclusions

In conclusion, we synthesized continuous well-intergrown and thermally stable (at least 400°C) ZIF-7 and ZIF-8 membranes prepared on porous α -alumina substrates in a facile and reproducible solvothermal method.

As noted above, there are some important variables that must be considered in the synthesis of these membranes. First during in situ growth, the quantity required of linkers (bIm and mIm) to promote the heterogeneous nucleation. Then the role of sodium formate, like catalyst which acts as a deprotonator, in order to obtain continuous well-intergrown films. Also the cooling rate at room temperature to prevent the formation of cracks.

In the case of ZIF-7 a phase transition was obtained with a different method of synthesis, this phase has a narrow phase which limits some applications but many properties about this phase remain to be discovered.

Also for ZIF-8, our results show that the variations done in the synthesis method, such as the amount of ligand solution and catalyst, may affect only the size of the crystal.

Finally the catalytic activity using these membranes as heterogeneous catalyst allow easier separation of the products and reactants – catalyst, these catalysts can be recycled, and also the membranes have thermal and chemical stability. Additionally, these materials offer selectivity based on the substrate size.

Acknowledgments

Thanks to CONACYT for the financial support to Yosirine Quetzalli Silva. We thank Iván García, Alejandra Núñez, Lizbeth Triana and Fernando Romero for their invaluable technical assistance in characterization techniques.

References

1. Li, Y.-S., et al., *Molecular Sieve Membrane: Supported Metal–Organic Framework with High Hydrogen Selectivity*. *Angew Chem-Ger Edit*, 2010. **122**(3): p. 558-561.
2. Jianfeng, Y. and W. Huanting, *Zeolitic imidazolate framework composite membranes and thin films: synthesis and applications*. *Chem Soc Rev*, 2014. **43**(13): p. 4470.
3. Bhattacharjee, S., et al., *Zeolitic Imidazolate Frameworks: Synthesis, Functionalization, and Catalytic/Adsorption Applications*. *Catal Surv Asia*, 2014. **18**(4): p. 101-127.
4. Springer, S., et al., *Nanocrystals and nanomaterials of isorecticular zeolitic imidazolate frameworks*. *Micropor Mesopor Mat*, (0).
5. Gustafsson, M. and X. Zou, *Crystal formation and size control of zeolitic imidazolate frameworks with mixed imidazolate linkers*. *J Porous Mat*, 2013. **20**(1): p. 55-63.
6. Wu, X., et al., *Synthesis and characterization of zeolitic imidazolate framework ZIF-7 for CO₂ and CH₄ separation*. *Micropor Mesopor Mat*, 2014. **190**(0): p. 189-196.
7. Gücüyener, C., et al., *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*, 2010. **132**(50): p. 17704-17706.
8. First, E.L. and C.A. Floudas, *MOFomics: Computational pore characterization of metal–organic frameworks*. *Micropor Mesopor Mat*, 2013. **165**: p. 32-39.
9. Ryder, M.R., et al., *Identifying the Role of Terahertz Vibrations in Metal-Organic Frameworks: From Gate-Opening Phenomenon to Shear-Driven Structural Destabilization*. *Phys Rev Lett*, 2014. **113**(21): p. 215502.
10. Pan, Y., et al., *Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system*. *Chem Commun*, 2011. **47**(7): p. 2071-2073.
11. Shah, M., et al., *One step in situ synthesis of supported zeolitic imidazolate framework ZIF-8 membranes: Role of sodium formate*. *Micropor Mesopor Mat*, 2013. **165**: p. 63-69.
12. Kwon, H.T. and H.-K. Jeong, *In situ synthesis of thin zeolitic–imidazolate framework ZIF-8 membranes exhibiting exceptionally high propylene/propane separation*. *J Am Chem Soc*, 2013. **135**(29): p. 10763-10768.
13. Lai, L.S., et al., *Effect of Synthesis Parameters on the Formation of Zeolitic Imidazolate Framework 8 (ZIF-8) Nanoparticles for CO₂ Adsorption*. *Particul Sci Technol*, 2014. **32**(5): p. 520-528.
14. Boz, N., N. Degirmenbasi, and D.M. Kalyon, *Conversion of biomass to fuel: transesterification of vegetable oil to biodiesel using KF loaded nano- γ -Al₂O₃ as catalyst*. *Appl Catal B-Environ*, 2009. **89**(3): p. 590-596.
15. Dubé, M.A., A.Y. Tremblay, and J. Liu, *Biodiesel production using a membrane reactor*. *Bioresource Technol*, 2007. **98**(3): p. 639-647.
16. Lai, Z., M. Tsapatsis, and J.P. Nicolich, *Siliceous ZSM-5 Membranes by Secondary Growth of b-Oriented Seed Layers*. *Adv Funct Mater*, 2004. **14**(7): p. 716-729.
17. McCarthy, M.C., et al., *Synthesis of zeolitic imidazolate framework films and membranes with controlled microstructures*. *Langmuir*, 2010. **26**(18): p. 14636-14641.
18. Zhao, P., et al., *Phase Transitions in Zeolitic Imidazolate Framework 7: The Importance of Framework Flexibility and Guest-Induced Instability*. *Chem Mater*, 2014. **26**(5): p. 1767-1769.
19. Aguado, S., et al., *Guest-induced gate-opening of a zeolite imidazolate framework*. *New J Chem*, 2011. **35**(3): p. 546-550.
20. McCarthy, M., *Development of Metal-Organic Framework Thin Films and Membranes for Low-Energy Gas Separation*, in *Development of Metal-Organic Framework Thin Films and Membranes for Low-Energy Gas Separation* 2011, Texas A&M University.
21. Cai, W., et al., *Thermal Structural Transitions and Carbon Dioxide Adsorption Properties of Zeolitic Imidazolate Framework-7 (ZIF-7)*. *J Am Chem Soc*, 2014. **136**(22): p. 7961-7971.

22. van den Bergh, J., et al., *Cover Picture: Understanding the Anomalous Alkane Selectivity of ZIF-7 in the Separation of Light Alkane/Alkene Mixtures* (Chem. Eur. J. 32/2011). Chemistry – A European Journal, 2011. **17**(32): p. 8753-8753.
23. Li, T., et al., *Carbon dioxide selective mixed matrix composite membrane containing ZIF-7 nano-fillers*. J Membrane Sci, 2013. **425–426**(0): p. 235-242.
24. Leofanti, G., et al., *Surface area and pore texture of catalysts*. Catal Today, 1998. **41**(1–3): p. 207-219.
25. Nune, S.K., et al., *Synthesis and properties of nano zeolitic imidazolate frameworks*. Chem Commun, 2010. **46**(27): p. 4878-4880.
26. Cravillon, J., et al., *Rapid Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystals of a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework*. Chem Mater, 2009. **21**(8): p. 1410-1412.
27. Thompson, J.A., et al., *Hybrid Zeolitic Imidazolate Frameworks: Controlling Framework Porosity and Functionality by Mixed-Linker Synthesis*. Chem Mater, 2012. **24**(10): p. 1930-1936.
28. Atadashi, I., et al., *The effects of catalysts in biodiesel production: a review*. J Ind Eng Chem, 2013. **19**(1): p. 14-26.
29. Sinha, S., A.K. Agarwal, and S. Garg, *Biodiesel development from rice bran oil: Transesterification process optimization and fuel characterization*. Energ Convers Manage, 2008. **49**(5): p. 1248-1257.
30. Ullah, K., et al., *Synthesis and characterization of biodiesel from Aamla oil: A promoting non-edible oil source for bioenergy industry*. Fuel Process Technol, 2015. **133**: p. 173-182.
31. Guillén, M.D. and N. Cabo, *Infrared spectroscopy in the study of edible oils and fats*. J Sci Food Agr, 1997. **75**(1): p. 1-11.
32. Zhang, W.-B., *Review on analysis of biodiesel with infrared spectroscopy*. Renew Sust Energ Rev, 2012. **16**(8): p. 6048-6058.
33. Degirmenbasi, N., et al., *Biodiesel synthesis from canola oil via heterogeneous catalysis using functionalized CaO nanoparticles*. Fuel, 2015. **153**: p. 620-627.
34. Tran, U.P., K.K. Le, and N.T. Phan, *Expanding applications of metal– organic frameworks: zeolite imidazolate framework ZIF-8 as an efficient heterogeneous catalyst for the knoevenagel reaction*. ACS Catalysis, 2011. **1**(2): p. 120-127.

Resumen de los resultados

En la sección de resultados se encontró mediante DRX de polvos que el ZIF-7 presenta una transición de fase de romboédrico a monoclinico, haciendo que el poro cambiará de largo a estrecho. Esto sucedió debido al disolvente que se empleó en la síntesis, ya que a diferencia del DMF la molécula del etanol es pequeña, la cual ocupa menos espacio al integrarse en la red del ZIF. Por lo tanto la cavidad de alojamiento cambia de tamaño dependiendo la molécula del disolvente empleado.

En el caso del ZIF-8 mediante el difractograma, se observa la estrecha correspondencia de las ubicaciones de los picos principales (2θ), al comparar el patrón simulado y el obtenido.

El análisis de la morfología se realizó mediante el microscopio electrónico de barrido, mediante el cual se observó que los cristales del ZIF-7 presentan forma cúbica y rectangular, con un tamaño entre 5-10 μm y un espesor de la membrana de 15 μm . Para el ZIF-8 los cristales tienen forma de rombododecaedro, con un tamaño entre 1-5 μm y un espesor de la membrana de 10 μm . en ambos casos las membranas están bien integradas, no presentan grietas ni rupturas, esto debido a la adecuada cantidad de formiato de sodio, ligante y la baja velocidad de enfriamiento al término de la síntesis. Cabe señalar que se hicieron varias pruebas con diferentes cantidades de estos reactivos y mediante SEM se observaron cuidadosamente las micrografías para determinar la cantidad y velocidad adecuada, ya que por ejemplo al usar poca cantidad de ligante los cristales tienden a dispersarse, así como si se usa un exceso de formiato la morfología cambia, por parte del enfriamiento hay factores como las grietas que pueden surgir, por lo tanto se cuidaron estos tres parámetros durante la síntesis de ambas membranas.

Ambos materiales, tanto el ZIF-7 como el ZIF-8 tienen buena estabilidad térmica, ya que mediante el análisis de TGA se observó que ambos presentan una pérdida de masa entre 25-160 $^{\circ}\text{C}$ la cual corresponde al disolvente y al agua que puedan

tener, por lo tanto estos materiales son resistentes hasta los 400°C, donde comienza la descomposición de la red.

Finalmente se realizó el análisis de fisisorción, en el cual para el ZIF-7 se observó baja cantidad de N₂ adsorbido, esto es debido a que el poro es pequeño, ya que se empleó un disolvente diferente que generó un poro más estrecho. Hay reportes en los que se ha analizado el poro estrecho³⁹, en los cuales han obtenido mediante el método de BET áreas superficiales entre 4-150 m²/g. En este caso se obtuvo un área de 1.969 m²/g con una histéresis tipo H₃, lo cual indica que los poros no tienen un tamaño ni forma uniforme, además de que esta fase es muy densa lo cual restringe el acceso de ciertas moléculas. Cabe señalar que también influye el ligante empleado, en este caso el benzimidazol es más voluminoso que el 2-metilimidazol, lo que limita el desplazamiento rotacional.

El ZIF-8 muestra una isoterma tipo I que es característica de los materiales microporosos, mediante el método de BET se obtuvo un área superficial de 1274m²/g, la cual se encuentra dentro del rango esperado.

Se realizó una prueba muy sencilla de catálisis, en la cual mediante la reacción de transesterificación se obtiene el éster metílico, mejor conocido como biodiesel. La reacción parte de un triglicérido en el cual se empleó aceite comestible usado, la relación molar aceite-metanol fue de 1:5 con un calentamiento previo. El flujo de reactivo (aproximadamente 1mL/min) se hizo pasar a través de la membrana a 60°C durante 1h, finalmente se separan los productos por decantación. En este caso solo se realizó un análisis con IR para confirmar la presencia del pico característico en la muestra de biodiesel que apareció en 1743cm⁻¹, donde muestra una fuerte banda del grupo -CO-OCH₃.

Cabe señalar en un proyecto futuro se deben realizar pruebas del blanco, es decir solo con el soporte de alúmina, el cual al ser un óxido puede presentar actividad catalítica, posteriormente comparar la conversión que tiene el soporte y las membranas mediante técnicas cualitativas y cuantitativas, como IR, cromatografía y resonancia.

Conclusiones

En conclusión, se sintetizaron membranas continuas y bien integradas sobre soportes de α -alúmina con un método solvotermal fácil y reproducible. Dichas membranas de ZIF-7 y ZIF-8, son térmicamente estables (por lo menos hasta 400°C).

Algunos puntos importantes que deben ser considerados en la síntesis de estas membranas son: en primer lugar, durante el crecimiento, la cantidad necesaria de ligantes (BIM: benzimidazol y MIM: 2-metilimidazol) para promover la nucleación heterogénea. Así como el papel de formiato de sodio como catalizador, que actúa como un deprotonador, a fin de obtener películas continuas e integradas. También la velocidad de enfriamiento a temperatura ambiente para prevenir la formación de grietas.

En el caso de ZIF-7 se observó una transición de fase, debido a que se utilizó un disolvente diferente (etanol), dicho disolvente generó un cambio en la estructura, la cual cambió de romboédrica a monoclinica, esto se observó mediante el análisis de DRX. Debido al poro estrecho obtenido y su baja área superficial puede tener algunas limitaciones en su aplicación, sin embargo se siguen estudiando las propiedades de esta fase.

Para el caso del ZIF-8 en el análisis de DRX se observa que presenta el mismo patrón en los picos confirmando la fase (SOD) en trabajos anteriores. Además en el análisis de fisorción el área superficial está dentro del rango reportado.

Finalmente la actividad catalítica usando estas membranas como catalizador heterogéneo permite la fácil separación de los productos y reactivos - catalizador, estos catalizadores pueden ser reciclados, y también las membranas tienen estabilidad térmica y química. Además, de su selectividad basada en el tamaño del sustrato. Hay muchas aplicaciones que se pueden realizar en el área de catálisis con dichas membranas en base a sus propiedades.

Sin embargo es importante señalar que esta prueba es muy superficial, por lo que aunque en el IR se muestran las señales que corresponden a los grupos funcionales del metil éster, no se puede confirmar en su totalidad la obtención de este debido a que no se cuentan con otros análisis de caracterización complementarios, por lo cual se concluye que no se logró la meta secundaria propuesta en este trabajo.

Cabe señalar que el objetivo y meta principal de este proyecto fue la síntesis y caracterización de las membranas de ZIF, lo cual se logró obteniendo resultados interesantes en la caracterización de ambos materiales.

Perspectivas Futuras

Con los resultados obtenidos en este proyecto se observa como se pueden modificar los parámetros en los métodos de síntesis para las membranas de ZIFs, los cuales pueden contribuir a mejorar la resistencia, estabilidad, morfología, tamaño entre otras características. Así como el uso en los diferentes campos de aplicación que se han propuesto para los ZIFs, y proponer futuras aplicaciones en base a sus propiedades.

El trabajo presenta perspectivas a futuro como son la cuantificación de la conversión en la reacción de transesterificación mediante técnicas de caracterización complementarias (cromatografía, resonancia, etc), comparar la conversión que se obtenga con el uso de diferentes tipos de ZIFs, así como optimizar los parámetros del proceso de la reacción.

Bibliografía

1. Padmanabhan, J.; Kyriakides, T. R., *Nanomaterials, Inflammation, and Tissue Engineering. Wiley interdisciplinary reviews. Nanomedicine and nanobiotechnology* **2014**.
2. Guerrero, V. V. *Nanoporous materials for carbon dioxide separation and storage*. Texas A&M University, 2011.
3. Cejka, J., *Zeolites and ordered mesoporous materials: progress and prospects: the 1st FEZA School on Zeolites, Prague, Czech Republic, August 20-21, 2005*. Gulf Professional Publishing: 2005; Vol. 157.
4. Woodford, C. Zeolites. <http://www.explainthatstuff.com/zeolites.html>.
5. Chiang, A. S. T.; Chao, K.-j., Membranes and films of zeolite and zeolite-like materials. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2001**, *62* (9–10), 1899-1910.
6. McCarthy, M. *Development of Metal-Organic Framework Thin Films and Membranes for Low-Energy Gas Separation*. Texas A&M University, 2011.
7. Perot, G.; Guisnet, M., Advantages and disadvantages of zeolites as catalysts in organic chemistry. *Journal of Molecular Catalysis* **1990**, *61* (2), 173-196.
8. Sareeya, B.; Satoru, S.; Susumu, K., Chemistry and application of flexible porous coordination polymers. *Science and Technology of Advanced Materials* **2008**, *9*, 1-12.
9. Binling, C.; Zhuxian, Y.; Yanqiu, Z.; Yongde, X., Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications. *J Mater Chem* **2014**, *2* (40), 16811-16831.
10. Quirós, J.; Boltés, K.; Aguado, S.; de Villoria, R. G., Antimicrobial metal–organic frameworks incorporated into electrospun fibers. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *262*, 189-197.
11. Caro, J., Are MOF membranes better in gas separation than those made of zeolites? *Current Opinion in Chemical Engineering* **2011**, *1* (1), 77-83.
12. Llewellyn, P.; Maurin, G.; Rouquerol, J., 14 - Adsorption by Metal-Organic Frameworks. In *Adsorption by Powders and Porous Solids (Second Edition)*, Maurin, F. R. R. S. W. S. L., Ed. Academic Press: Oxford, 2014; pp 565-610.
13. Zhou, H.-C.; Long, J. R.; Yaghi, O. M., Introduction to Metal–Organic Frameworks. *Chem Rev* **2012**, *112* (2), 673-674.
14. Rowsell, J. L.; Yaghi, O. M., Metal–organic frameworks: a new class of porous materials. *Micropor Mesopor Mat* **2004**, *73* (1), 3-14.
15. Miral, S.; Michael, C. M.; Sonny, S.; Alexander, K. L.; Hae-Kwon, J., Current Status of Metal–Organic Framework Membranes for Gas Separations: Promises and Challenges. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, *51* (5), 2179-2199.
16. Gustafsson, M.; Zou, X., Crystal formation and size control of zeolitic imidazolate frameworks with mixed imidazolate linkers. *J Porous Mat* **2013**, *20* (1), 55-63.
17. Park, K. S.; Ni, Z.; Côté, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *P Natl Acad Sci USA* **2006**, *103* (27), 10186-10191.
18. Phan, A.; Doonan, C. J.; Uribe-Romo, F. J.; Knobler, C. B.; O’keeffe, M.; Yaghi, O. M., Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks. *Acc. Chem. Res* **2010**, *43* (1), 58-67.
19. Jianfeng, Y.; Huanting, W., Zeolitic imidazolate framework composite membranes and thin films: synthesis and applications. *Chem Soc Rev* **2014**, *43* (13), 4470-4493.

20. Tan, J. C.; Bennett, T. D.; Cheetham, A. K., Chemical structure, network topology, and porosity effects on the mechanical properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *P Natl Acad Sci USA* **2010**, *107* (22), 9938-9943.
21. Li, Y.-S.; Liang, F.-Y.; Bux, H.; Feldhoff, A.; Yang, W.-S.; Caro, J., Molecular Sieve Membrane: Supported Metal–Organic Framework with High Hydrogen Selectivity. *Angew Chem-Ger Edit* **2010**, *122* (3), 558-561.
22. Gücüyener, C.; van den Bergh, J.; Gascon, J.; Kapteijn, F., 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* **2010**, *132* (50), 17704-17706.
23. Bhattacharjee, S.; Jang, M.-S.; Kwon, H.-J.; Ahn, W.-S., Zeolitic Imidazolate Frameworks: Synthesis, Functionalization, and Catalytic/Adsorption Applications. *Catal Surv Asia* **2014**, *18* (4), 101-127.
24. Gersten, B., Solvothermal Synthesis of Nanoparticles. *Chemfiles* **2014**, *5* (13), 1-5.
25. Romero, A., Líquidos iónicos a temperatura ambiente: un nuevo medio para las reacciones químicas: Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fís. Nat (Esp) **2008**, *102*, 79-90.
26. Seddon, K. R., Ionic Liquids for Clean Technology. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **1997**, *68* (4), 351-356.
27. Gonzalez Reyes, L. Síntesis sonoquímica de TiO₂ y estudio de sus propiedades optoelectrónicas Instituto Politécnico Nacional, 2010.
28. Saleh, J. A Membrane Separation Process for Biodiesel Purification. University of Ottawa, 2011.
29. Toon, J. Energy Efficient Separations: Researchers Use Computational Modeling to Design Improved Membrane Technology. <http://phys.org/news/2010-02-energy-efficient-membrane-technology.html>.
30. Stair, P.; Marshall, C.; Xiong, G.; Feng, H.; Pellin, M.; Elam, J.; Curtiss, L.; Iton, L.; Kung, H.; Kung, M., Novel, uniform nanostructured catalytic membranes. *Topics in catalysis* **2006**, *39* (3-4), 181-186.
31. Hu, Y.; Dong, X.; Nan, J.; Jin, W.; Ren, X.; Xu, N.; Lee, Y. M., Metal-organic framework membranes fabricated via reactive seeding. *Chemical communications (Cambridge, England)* **2011**, *47* (2), 737-739.
32. McCarthy, M. C.; Varela-Guerrero, V.; Barnett, G. V.; Jeong, H.-K., Synthesis of zeolitic imidazolate framework films and membranes with controlled microstructures. *Langmuir* **2010**, *26* (18), 14636-14641.
33. Shah, M.; Kwon, H. T.; Tran, V.; Sachdeva, S.; Jeong, H.-K., One step in situ synthesis of supported zeolitic imidazolate framework ZIF-8 membranes: Role of sodium formate. *Micropor Mesopor Mat* **2013**, *165*, 63-69.
34. Toledo, G. G. Estabilidad Térmica del soporte Zeolita-alúmina con Incorporación de Lantano y Samario. Universidad del Istmo, Oaxaca, 2010.
35. Chuah, G.; Jaenicke, S.; Xu, T., The effect of digestion on the surface area and porosity of alumina. *Micropor Mesopor Mat* **2000**, *37* (3), 345-353.
36. Čurković, L.; Jelača, M. F.; Kurajica, S., Corrosion behavior of alumina ceramics in aqueous HCl and H₂SO₄ solutions. *Corrosion science* **2008**, *50* (3), 872-878.
37. Zhou, Y.; Song, J.; Liang, S.; Hu, S.; Liu, H.; Jiang, T.; Han, B., Metal-organic frameworks as an acid catalyst for the synthesis of ethyl methyl carbonate via transesterification. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, *308* (1), 68-72.
38. Lai, Z.; Tsapatsis, M.; Nicolich, J. P., Siliceous ZSM-5 Membranes by Secondary Growth of b-Oriented Seed Layers. *Adv Funct Mater* **2004**, *14* (7), 716-729.

39. Cai, W.; Lee, T.; Lee, M.; Cho, W.; Han, D.-Y.; Choi, N.; Yip, A. C. K.; Choi, J., Thermal Structural Transitions and Carbon Dioxide Adsorption Properties of Zeolitic Imidazolate Framework-7 (ZIF-7). *J Am Chem Soc* **2014**, *136* (22), 7961-7971.
40. Atadashi, I.; Aroua, M.; Aziz, A. A.; Sulaiman, N., The effects of catalysts in biodiesel production: a review. *J Ind Eng Chem* **2013**, *19* (1), 14-26.
41. Thinnakorn, K.; Tscheikuna, J., Biodiesel production via transesterification of palm olein using sodium phosphate as a heterogeneous catalyst. *Applied Catalysis A: General* **2014**, *476*, 26-33.
42. Wijayanti, D. Experiment of Physical Chemistry II, Synthesis and purification of biodiesel. . <http://yuan-diano.blogspot.mx/2012/12/experiment-of-physical-chemistry-ii.html>.
43. Witoon, T.; Bumrungsalee, S.; Vathavanichkul, P.; Palitsakun, S.; Saisriyoot, M.; Faungnawakij, K., Biodiesel production from transesterification of palm oil with methanol over CaO supported on bimodal meso-macroporous silica catalyst. *Bioresource Technol* **2014**, *156*, 329-334.
44. Ullah, K.; Ahmad, M.; Qureshi, F. A.; Qamar, R.; Sharma, V. K.; Sultana, S.; Zafar, M., Synthesis and characterization of biodiesel from Aamla oil: A promoting non-edible oil source for bioenergy industry. *Fuel Process Technol* **2015**, *133*, 173-182.
45. Mahamuni, N. N.; Adewuyi, Y. G., Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) method to monitor soy biodiesel and soybean oil in transesterification reactions, petrodiesel– biodiesel blends, and blend adulteration with soy oil. *Energy & Fuels* **2009**, *23* (7), 3773-3782.

Anexo

Prueba catalítica

La energía es el motor principal para el desarrollo socio-económico, este se ve afectado por el cambio climático. Existen ciertos factores como el incremento del precio del combustible y el agotamiento gradual de las reservas de combustibles fósiles. Es por eso que se requiere desarrollar fuentes de energía alternas, tales como el biodiesel⁴⁰.

El biodiesel es renovable, sustentable, biodegradable y emite baja cantidad de gases de efecto invernadero, al tener entre el 11-15% de oxígeno en su estructura molecular acelera el proceso de combustión en los motores disminuyendo contaminantes como el hollín, partículas finas, y el monóxido de carbono (CO)⁴⁰.

El biodiesel se produce a través de la reacción de transesterificación, partiendo de los triglicéridos provenientes del aceite (vegetal, aceite de cocina usado o animal), el alcohol y el catalizador⁴¹.

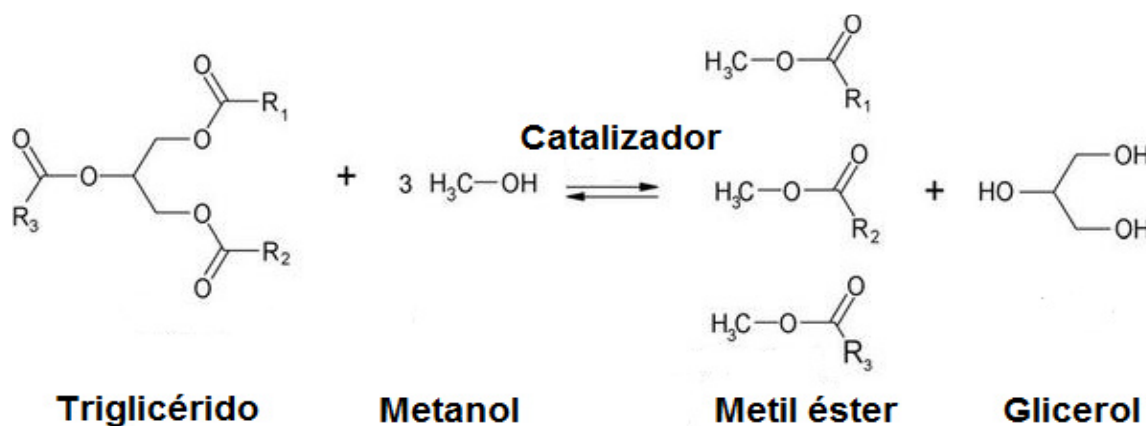


Figura 1.14 Reacción de transesterificación⁴²

Existen dos tipos de catalizadores, los homogéneos básicos son el *NaOH* o *KOH* los más comunes en la producción industrial del biodiesel. Algunas de sus desventajas de los catalizadores homogéneos son que tienen problemas de corrosión, requiere de gran cantidad de agua para separarlo, no se puede reusar el catalizador, entre otras. Por otro lado los catalizadores heterogéneos son fáciles

de separar, dejando al producto libre de residuos de catalizador, ya no requiere de etapas de purificación, se puede reusar y si se usa en cantidades pequeñas el costo de producción baja, haciendo este procedimiento más viable⁴³.

Se ha encontrado que el ZIF-8 es un catalizador eficiente en la reacción de transesterificación con aceites vegetales y usando alcoholes como metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, isopropanol y terbutanol a 473°K. Donde el metanol tiene una mayor actividad a monoglicéridos (~100% de conversión a 473°K durante 2h) en comparación con los otros alcoholes²³.

El ZIF-8 tiene mejor actividad catalítica que el catalizador convencional de $ZnAl_2O_4$. La reacción involucra la desprotonación del alcohol y la activación del éster, el alcohol es activado por los iones ácidos de Lewis (Zn^{2+}) y los sitios básicos (OH o N^-), mientras que el éster con los iones de Zn^{2+} y los sitios ácidos de Bronsted (NH) forman el producto²³. La transesterificación de aceites vegetales indica que los sitios activos ácido-base del ZIF-8 están localizados en la superficie²³.

En este caso se trabajó en el análisis y adaptación de la membrana, con la finalidad de ver si era posible realizar alguna prueba para poder buscar en proyectos futuros una posible aplicación, como puede ser la transesterificación.

Las pruebas básicas que se realizaron fueron mediante un proceso continuo, que a diferencia del proceso batch tiene ciertas ventajas, al usar ambas membranas como catalizadores heterogéneos se podría obtener buen rendimiento a menor tiempo y además con la posibilidad de ser reusado.

La prueba se realizó haciendo pasar a través de la membrana un flujo de aceite vegetal (soya)-metanol en una relación molar 1:5 a una temperatura de 60°C. En la siguiente figura se observa la celda de calentamiento empleada durante el proceso.



Figura 1.15 Equipo empleado en el proceso continuo

Después de llevar a cabo la reacción se separaron los productos mediante decantación y se lavó la muestra del producto principal (metil éster) para poder analizarla mediante IR y observar la presencia de los principales grupos.

El análisis que se realizó del producto obtenido fue solamente cualitativo mediante el espectro de IR que se obtuvo, el cual fue comparado con el de la referencia⁴⁴. En este caso el análisis de infrarrojo es un método rápido, barato, fiable, preciso y no destructivo para el análisis de biodiesel⁴⁵. Ya que por medio de otras técnicas tales como GC, HPLC, y RMN se requiere una buena cantidad de tiempo para la preparación de la muestra, consumibles y estándares de comparación.

Se llevó a cabo una prueba con la alúmina y la mezcla de triglicéridos-metanol, en el cual no se observó alguna diferencia en el espectro (figura 1.16). Ya que el propósito de emplear la alúmina es para soportar los cristales del material y no para catalizar, cabe señalar que el poro del soporte es mayor por lo que permite un flujo continuo sin alguna interacción significativa, a diferencia de los cristales con los que se tiene mayor contacto.

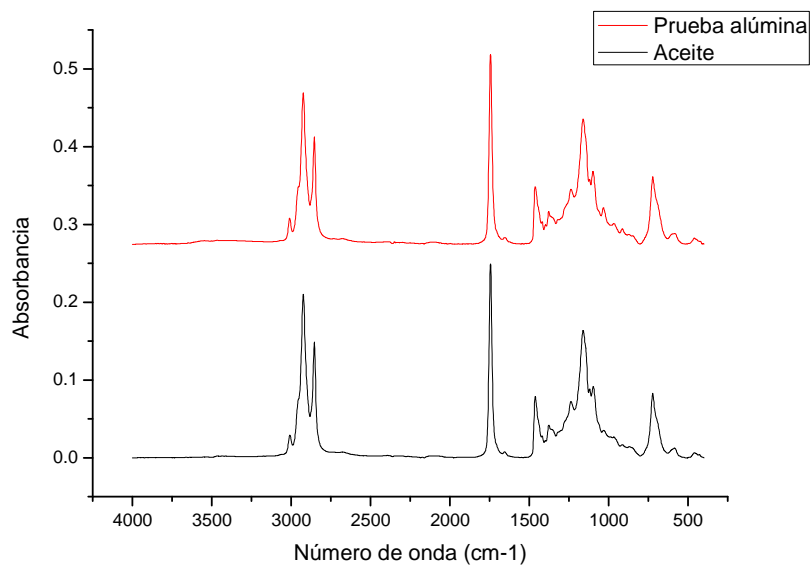


Figura 1.16 Espectro de IR (a) aceite vegetal, (b) prueba con alúmina

Posteriormente en la figura 1.18 se observa el espectro de FT-IR, en el cual se comparan las señales obtenidas del producto (éster metílico) empleando las membranas de los dos materiales.

Es evidente que al observar dicha figura no hay mucha diferencia en los espectros del aceite y el éster metílico, aunque hay algunas regiones, como la región $1425\text{-}1447\text{cm}^{-1}$ y la región $1188\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ respectivamente. En donde hay una ligera diferencia en los espectros del aceite y el producto obtenido⁴⁵. Estos picos están presentes con mayor intensidad en los espectros del producto.

En el espectro de los productos se obtuvieron ocho principales picos de absorción. Donde el pico característico en la muestra de biodiesel apareció en 1743 cm^{-1} , que muestra una fuerte banda de grupo carbonilo del éster metoxi ($-\text{CO}-\text{OCH}_3$)⁴⁴. Por lo tanto la aparición de estos picos infiere la síntesis de ésteres metílicos.

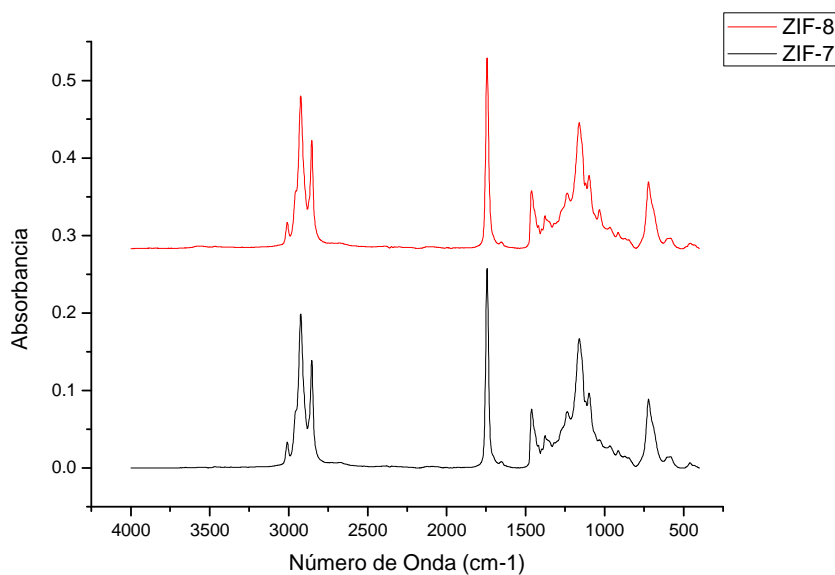


Figura 1.17 Espectro de IR (a) producto obtenido con ZIF-7 y (b) producto obtenido con ZIF-8

Como se observaron en los análisis de IR, los espectros son muy parecidos por lo tanto no se puede confirmar la presencia del producto antes señalado. En este proyecto ya se obtuvieron y caracterizaron las membranas, por lo tanto para trabajos futuros se pretende buscar otras aplicaciones. Cabe señalar que esta prueba solo se realizó para ver el comportamiento de la membrana y el soporte en un proceso, para poder ocuparla en otro tipo de aplicaciones como puede ser la reacción de transesterificación en un proceso continuo. Es por eso que solo se hizo este análisis cualitativo, por lo tanto en estudios posteriores se podría considerar un análisis más profundo y con el uso de otras técnicas cuantitativas como lo son resonancia o cromatografía.