



# UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS

Instituto de Ciencias Básicas y Aplicadas.

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Energías  
Renovables.

## TESIS

**Implementación de materiales basados  
en ZnO, Al y Cu para la remoción de  
H<sub>2</sub>S en biogás.**

Para obtener el grado de

**Maestra en Materiales y Sistemas  
Energéticos Renovables**

Presenta

**Karla Gehovana Zambrano Solís**

Director de Tesis

**Dr. José Francisco Pola Albores**



# UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS

SECRETARÍA ACADÉMICA  
DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO



Tuxtla Gutiérrez, Chiapas  
08 de marzo de 2016  
Oficio No. DIP-342/2016

**C. Karla Gehovana Zambrano Solís**  
**Candidata al Grado de Maestra**  
**en Materiales y Sistemas Energéticos Renovables**  
**P r e s e n t e.**

En virtud de que se me ha hecho llegar por escrito la opinión favorable de la Comisión Revisora que analizó su trabajo de tesis denominado **"Implementación de materiales basados en ZnO, Al y Cu para la remoción de H<sub>2</sub>S en biogás"** y que dicho trabajo cumple con los criterios metodológicos y de contenido, esta Dirección a mi cargo le **autoriza la impresión** del documento mencionado, para la defensa oral del mismo, en el examen que usted sustentará para obtener el Grado de Maestra en Materiales y Sistemas Energéticos Renovables. Se le pide observar las características normativas que debe tener el documento impreso y entregar en esta Dirección un tanto empastado del mismo.

Atentamente

"Por la Cultura de mi Raza"

**Dra. María Adelina Schlie Guzmán**

**Directora.**



DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN  
Y POSGRADO

C.c.p. Expediente

Libramiento Norte Poniente 1150 C.P. 29039  
Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México  
Tel: 01 (961) 61 70440 ext. 4360

*A Dios.*

*A mis padres, Carla y Jorge.*

*Gracias a ellos por apoyarme en todos los proyectos de vida que he decidido emprender, por ser incondicionales.*

*A mi hermana, Krista*

*Quien representa una de mis mayores motivaciones para seguir adelante e intentar ser cada día un ejemplo de perseverancia y superación. Te amo hermana.*

*A mis amigos*

*Quienes han hecho esta etapa la mejor de mi vida, Zenteno, Francisco, Oscar y Luis Enrique. En especial a José Iván, por apoyarme en todo, por la motivación a seguir adelante y por haber estado ahí siempre que lo necesité, en las buenas y en las malas. Gracias por los momentos inolvidables que guardo en el corazón. Los quiero muchachos.*

## **AGRADECIMIENTOS**

La autora de esta tesis expresa a las personas e instituciones que colaboraron para que este trabajo se llevara a cabo:

*A mi director de tesis Dr. José Francisco Pola Albores por la paciencia y dedicación.*

*Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas.*

*Centro de Investigación en Materiales Avanzados Chihuahua (CIMAV).*

*Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT).*

Agradezco a comisión Revisora el tiempo dedicado para la revisión de la tesis:

Al Dr. Joel Pantoja Enríquez y al Dr. Jorge E. Conde Díaz.

# ÍNDICE GENERAL

<i>DEDICATORIAS</i>	<i>II</i>
<i>AGRADECIMIENTOS</i>	<i>III</i>
<i>ÍNDICE DE FIGURAS</i>	<i>VII</i>
<i>ÍNDICE DE TABLAS</i>	<i>IX</i>
<i>RESUMEN</i>	<i>X</i>
<i>OBJETIVOS</i>	<i>XI</i>

## ***CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES***

1.1	ÓXIDO DE ZINC. ....	14
1.1.1	Síntesis por sol-gel.....	16
1.1.2	Síntesis por precipitación.....	16
1.1.3	Obtención de ZnO para filtros de remoción de H <sub>2</sub> S.....	20
1.2	EVALUACIÓN DE FILTROS DE H <sub>2</sub> S.....	21
1.2.1	Uso de filtros de ZnO, Al y Cu para la remoción de ácido sulfhídrico. ....	21
1.2.2	Descripción del sistema de evaluación de remoción de H <sub>2</sub> S.....	22

## ***CAPÍTULO 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS***

2.1	BIOGÁS. ....	33
2.1.1	Formación de biogás.....	34
2.2	ADSORCIÓN DE GASES POR MATERIALES SÓLIDOS.....	37
2.2.1	Adsorción física y quimisorción.....	38
2.2.2	Energías implicadas en la adsorción.....	39
2.3	SÓLIDOS POROSOS.....	39
2.3.1	Adsorción en sólidos porosos.....	40
2.4	TERMODINÁMICA DE LA ADSORCIÓN.....	41
2.4.1	Entalpías de reacción.....	41
2.4.2	Isotermas de adsorción.....	42
2.5	CONSTANTE DE EQUILIBRIO.....	46
2.6	ÁCIDO SULFHÍDRICO.....	47

2.7 ADSORCIÓN DE H <sub>2</sub> S EN SÓLIDOS POROSOS.....	48
2.7.1 Factores que influyen en la remoción de H <sub>2</sub> S. ....	50

### **CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA**

3.1 PREPARACIÓN DE MATERIALES. ....	51
3.1.1 Síntesis de ZnO (Ruta 1).....	51
3.1.2 Síntesis de ZnO (Ruta 2).....	52
3.1.3 Aluminio. ....	53
3.1.4 Cobre. ....	54
3.2 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES. ....	54
3.2.1 Difracción de rayos X (XRD).....	54
3.2.2 Dispersión dinámica de luz (DLS). ....	55
3.2.3 Espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda (WDXRF). ....	56
3.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM). ....	57
3.2.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM). ....	58
3.3 EVALUACIÓN DE ADSORCIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO.....	58
3.3.1 Pruebas de desorción. ....	60

### **CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIONES**

4.1 SÍNTESIS DE ZnO.....	61
4.2 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES OBTENIDOS POR SÍNTESIS Y REACTIVOS. ....	62
4.2.1 Difracción de rayos X (XRD).....	62
4.2.2 Espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda (WDXRF). ....	65
4.2.3 Dispersión dinámica de luz (DLS). ....	69
4.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM). ....	70

4.2.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM). .....	72
4.3 EVALUACIONES DE ADSORCIÓN DE ÁCIDO SULFÚDRICO.....	75
4.3.1 Prueba de detección de H <sub>2</sub> S con el reactor vacío. ....	75
4.3.2 Evaluaciones de adsorción de H <sub>2</sub> S del óxido de zinc grado reactivo Z0.....	76
4.3.3 Evaluaciones de adsorción de H <sub>2</sub> S del óxido de zinc Z1. ....	77
4.3.4 Evaluaciones de adsorción de H <sub>2</sub> S del óxido de zinc Z2. ....	79
4.3.5 Evaluaciones de adsorción de H <sub>2</sub> S del aluminio. ....	81
4.3.6 Evaluaciones de adsorción de H <sub>2</sub> S del cobre. ....	83
4.3.7 Evaluaciones de adsorción de H <sub>2</sub> S del óxido de cobre.....	84
4.4 PRUEBAS DE DESORCIÓN.....	86
4.5 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES POSTERIOR A LA EVALUACIÓN DE REMOCIÓN DE H <sub>2</sub> S. ....	87
4.4.1 Difracción de rayos X (XRD).....	87
4.4.2 Espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda (WDXRF). ....	89
CONCLUSIONES.....	97
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	99

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
1.1	Estructura cristalina del óxido de zinc.	12
1.2	Esquema del reactor utilizado para la adsorción de H <sub>2</sub> S.	22
1.3	Diagrama del sistema experimental semicoque.	23
1.4	Sistema experimental para la determinación de adsorción de H <sub>2</sub> S.	24
1.5	Esquema de la configuración utilizada para experimentos de eliminación de H <sub>2</sub> S.	25
1.6	Sistema de evaluación de absorción de ZnO dopado con aluminio.	27
1.7	Sistema de evaluación de remoción de H <sub>2</sub> S utilizando zeolitas impregnadas con Cu.	28
1.8	Esquema del reactor de evaluación CuCr-29.	29
1.9	Esquema de evaluación óxido de cobre con óxido de silicio.	30
2.1	Etapas de la fermentación anaeróbica.	36
2.2	Esquema de adsorción en a) superficie plana b) mesoporosa y c) microporosa.	40
2.3	Representación esquemática de los tipos de adsorción gas-sólido.	42
2.4	Comportamiento de la constante de equilibrio vs temperatura en las reacciones del ZnO, Al y Cu con el ácido sulfhídrico.	48
3.1	Sistema implementado en la evaluación de materiales expuestos al H <sub>2</sub> S.	58
4.1	Patrones de difracción de los óxidos de zinc (Z0, Z1 y Z2).	62
4.2	Patrón de difracción del aluminio (reactivo).	63
4.3	Patrón de difracción del cobre (reactivo).	63
4.4	Micrografías de la muestra Z1 obtenidas por SEM.	69
4.5	Micrografías de la muestra Z2 obtenidas por SEM.	70
4.6	Micrografías de la muestra de Cu (reactivo) obtenidas por SEM.	71
4.7	Micrografías de la muestra Z1 obtenidas por TEM.	72
4.8	Micrografía de la muestra Z1 obtenida por TEM. Análisis de porosidad del material.	73
4.9	Pruebas de detección de H <sub>2</sub> S con el reactor vacío.	74
4.10	Evaluaciones de adsorción de H <sub>2</sub> S del óxido de zinc grado reactivo Z0	75
4.11	Apariencia de la muestra Z0: antes y después de la evaluación.	76
4.12	Evaluaciones de adsorción de H <sub>2</sub> S del óxido de zinc Z1.	77
4.13	Apariencia de la muestra Z1: antes y después de la evaluación.	78
4.14	Evaluaciones de adsorción de H <sub>2</sub> S del óxido de zinc Z2.	79
4.15	Apariencia de la muestra Z2: antes y después de la evaluación.	79
4.16	Evaluaciones de adsorción de H <sub>2</sub> S del aluminio grado reactivo .	80
4.17	Apariencia de la muestra de aluminio: antes y después de la evaluación.	80

4.18	Evaluaciones de adsorción de H <sub>2</sub> S del cobre grado reactivo.	81
4.19	Apariencia de la muestra de cobre: antes y después de la evaluación.	83
4.20	Evaluaciones de adsorción de H <sub>2</sub> S del óxido de cobre.	84
4.21	Apariencia de la muestra de óxido de cobre: antes y después de la evaluación.	85
4.22	Patrones de difracción de los óxidos de zinc obtenidos después de la evaluación.	86
4.23	Patrón de difracción del Al antes y después de evaluación.	87
4.24	Patrón de difracción del Cu posterior a la evaluación.	87
4.25	Señal de azufre detectada por el equipo de espectrometría en la muestra de Z0 expuesta al H <sub>2</sub> S.	89
4.26	Señal de azufre detectada por el equipo de espectrometría en la muestra de Z1 expuesta al H <sub>2</sub> S.	90
4.27	Señal de azufre detectada por el equipo de espectrometría en la muestra de Z2 expuesta al H <sub>2</sub> S.	91
4.28	Señal de azufre detectado por el equipo de espectrometría en la muestra de Cu grado reactivo expuesta al H <sub>2</sub> S.	93
4.29	Señal de azufre detectada por el equipo de espectrometría en la muestra de CuO expuesta al H <sub>2</sub> S.	94

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
1.1	Antecedentes de diversas rutas de síntesis de ZnO.	17
2.1	Características generales del biogás	32
2.2	Características de los fenómenos de adsorción.	37
3.1	Precusores utilizados en la síntesis de Z1.	51
3.2	Precusores utilizados en la síntesis de Z2	52
3.3	Condiciones de medición en el difractómetro.	54
4.1	Óxidos de zinc obtenidos por precipitación química.	61
4.2	Tamaño de cristal obtenido por difracción de rayos X.	64
4.3	Resultados del análisis de WDXRF realizado a la muestra Z0.	65
4.4	Resultados del análisis de WDXRF realizado a la muestra Z1.	65
4.5	Resultados del análisis de WDXRF realizado a la muestra Z2.	66
4.6	Resultados del análisis de WDXRF realizado a la muestra de aluminio metálico grado reactivo.	66
4.7	Resultados del análisis de WDXRF realizado a la muestra de cobre metálico grado reactivo.	67
4.8	Resultados del análisis de WDXRF realizado a la muestra de CuO.	67
4.9	Tamaño de partícula obtenido por DLS.	68
4.10	Resultados del análisis de WDXRF realizado al Z0 posterior evaluación.	89
4.11	Resultados del análisis de WDXRF realizado al Z1 posterior evaluación.	90
4.12	Resultados del análisis de WDXRF realizado al Z2 posterior a la evaluación.	91
4.13	Concentraciones de ZnO y ZnS obtenidas para los óxidos de zinc.	92
4.14	Resultados del análisis de WDXRF realizado al cobre metálico grado reactivo posterior a evaluación.	93
4.15	Resultados del análisis de WDXRF realizado al óxido de cobre posterior a evaluación.	94

# **RESUMEN**

El presente trabajo pretende estudiar el efecto de ciertos materiales en forma de óxidos (ZnO) y metálicos (Al y Cu) en su capacidad de adsorción selectiva del ácido sulfhídrico, mismo que está presente en el biogás que se obtiene a partir de residuos agrícolas. La corrosión en equipos de transformación y en instalaciones para transporte de biogás que se lleva a cabo por la presencia de H<sub>2</sub>S, representa un problema económico para el aprovechamiento de este combustible. Además es importante eliminar los daños a la salud humana y al ambiente que este ácido provoca y poder tener una alternativa de combustible benéfica y sin desventajas.

El objetivo principal es sintetizar, caracterizar y evaluar materiales basados en óxido de zinc, aluminio y cobre para su implementación en tratamientos de remoción de ácido sulfhídrico en biogás. El aluminio y cobre metálicos utilizados se obtendrán directamente en estado puro mientras que el ZnO se sintetizará por precipitación química. La caracterización de los materiales se desarrollara por las técnicas de: difracción de rayos X, espectroscopia de fluorescencia de rayos X (WDXRF), microscopia electrónica de barrido (SEM), microscopia electrónica de transmisión (TEM) y dispersión de luz (DLS).

Posteriormente se implementarán los materiales en los filtros de remoción de H<sub>2</sub>S y se obtendrá el porcentaje de adsorción de este gas y la vida útil del filtro.

La eliminación del ácido sulfhídrico representa una ventaja al medio ambiente y a la salud humana ya que con la utilización de filtros se puede reducir la emisión de un gas tóxico, corrosivo y dañino, representando así una mejora en el aprovechamiento de una fuente de energía limpia y sustentable.

# **OBJETIVOS**

## **OBJETIVO GENERAL**

Sintetizar, caracterizar y evaluar materiales basados en óxido de zinc, aluminio y cobre para su implementación en tratamientos de remoción de ácido sulfhídrico en biogás.

## **OBJETIVOS PARTICULARES.**

### **A) REALIZAR LA SÍNTESIS DE MATERIALES.**

- Adquisición de materiales, reactivos y equipos.
- Montaje de sistema experimental para la síntesis de óxido de zinc por ruta química.
- Sistematización de técnica de síntesis de óxido de zinc.
- Obtención de especies metálicas para su posterior evaluación.
- Obtención de especies mixtas y definición de proporciones a mezclar.

### **B) REALIZAR LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.**

- Llevar a cabo Difracción de Rayos X.
- Realizar el análisis elemental de los materiales mediante la técnica de Espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda (WDXRF).

- Obtener micrografías de los materiales utilizando la técnica de Microscopia electrónica de barrido.
- Analizar la morfología de los materiales implementado la técnica de Microscopia electrónica de transmisión.
- Determinación del tamaño de partícula por los métodos de dispersión luz.

### **C) EVALUAR MATERIALES IMPLEMENTADOS COMO FILTROS PARA AFLUENTES DE BIOGÁS.**

- Determinar la eficiencia de la remoción del  $H_2S$  en los medios filtrantes.
- Realizar la caracterización de los materiales "gastados" por el contacto con el gas, después de que hayan completado su vida útil.

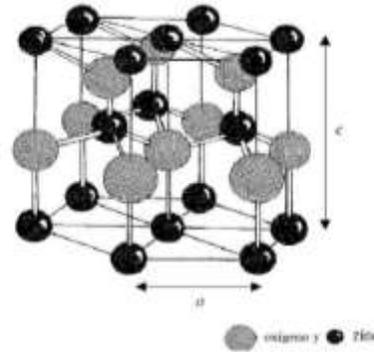
# ***CAPÍTULO 1***

## ***ANTECEDENTES***

En este capítulo se describe la recopilación de antecedentes que justifican la investigación desarrollada en este proyecto. Se detallan las diferentes técnicas de síntesis, caracterización y evaluaciones que se han implementado utilizando ZnO, Al y Cu en la adsorción de ácido sulfhídrico para su remoción de diferentes combustibles gaseosos.

### **1.1 ÓXIDO DE ZINC.**

El óxido de zinc es un material semiconductor tipo II-VI, con ancho de banda prohibida de 3.37 eV a temperatura ambiente [1]. Las estructuras cristalinas que presenta el ZnO son la wurzita, la blenda de zinc y la de sal de roca, su estructura cristalina más estable es la hexagonal tipo wurzita [2], la cual puede observarse en la figura 1.1 . Los átomos de zinc están rodeados por átomos de oxígeno en una configuración tetraédrica y viceversa.



**Figura 1.1.** Estructura cristalina del óxido de zinc [3].

El ZnO es un material bastante estudiado por sus propiedades catalíticas, eléctricas, optoelectrónicas y fotoquímicas [4]. Debido a estas propiedades, se han generado diversas aplicaciones para el ZnO en el ámbito tecnológico e industrial, así como en aplicaciones biomédicas y electrónicas, en celdas solares, materiales luminiscentes, conductores transparentes y sensores de gases [5]. Además estos materiales se han utilizado en filtros de remoción de  $H_2S$  en efluentes de gases y celdas de combustibles [6].

Es bien sabido que las propiedades de ZnO dependen en gran medida del tamaño del cristal, orientación y morfología presentes en el material. Como consecuencia, se han realizado investigaciones y mejoras tecnológicas para la obtención de este material buscando una síntesis que sea fácil, reproducible, eficiente y de bajo costo [7].

La estructura y morfología del ZnO pueden ser controladas mediante la ruta de síntesis que se utilice, tomando en cuenta parámetros como la composición de las soluciones, temperatura, concentración de reactivos, velocidad de reacción, solubilidad y pH [8]. De esta manera se busca la obtención de un material que cumpla con las características requeridas para las diferentes aplicaciones [9].

Las rutas de síntesis de ZnO que se implementan en la obtención de este material para su aplicación como filtro en la remoción de  $H_2S$  son principalmente precipitación y sol-gel [10].

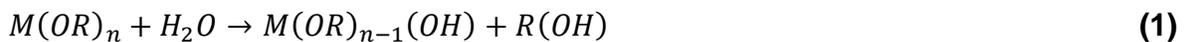
A continuación se describen las técnicas de precipitación y sol-gel.

### 1.1.1 Síntesis por sol-gel.

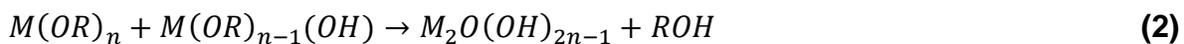
El sol-gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) continuando con la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se le extrae al gel dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual. Al término de esta etapa, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material por lo cual se somete a un tratamiento térmico [11].

El proceso de crecimiento se produce en la solución sobresaturada hasta que se obtiene la concentración de saturación del sólido. Después de la nucleación y el crecimiento, el tamaño medio de partícula y distribución de tamaño se pueden cambiar con el envejecimiento [12].

El método de sol-gel involucra el uso de precursores moleculares, principalmente alcóxidos metálicos. Esto se debe a la elevada reactividad de los alcóxidos metálicos con componentes nucleofílicos (como el agua). Los hidroxilos (OH) se unen al átomo metálico (M) desplazando, total o parcialmente a los ligados alcóxilo (OR), expresada esquemáticamente en la ecuación 1 [13], [14]:



La reacción de condensación se efectúa entre dos moléculas parcialmente hidrolizadas, como se expresa en la ecuación 2:



### 1.1.2 Síntesis por precipitación.

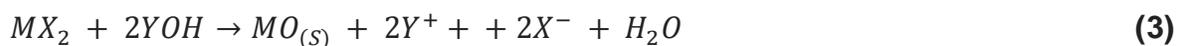
La precipitación es la formación de una nueva fase a partir de una fase homogénea y consiste en la formación de un compuesto no soluble, llamado precipitado [15].

La formación de un precipitado en una fase líquida se puede realizar por la evaporación del solvente, aumento o disminución de pH de la solución o un aumento en la concentración del soluto en solución. La formación del precipitado en un líquido es el resultado de los procesos de saturación de la solución, nucleación y crecimiento de las partículas o cristales. El pH, la temperatura, la naturaleza de los reactivos y la presencia de impurezas determinan la morfología, la lectura y la estructura de los precipitados [16].

La precipitación se puede considerar como un proceso de cristalización rápida, tal que la rapidez del proceso está determinada por la alta sobresaturación a la que ocurre. Es por esto que muchas de las características de las partículas precipitadas están determinadas, principalmente, por la relación entre la concentración inicial de los reactivos y la solubilidad del soluto que se va formando [4].

La precipitación química consta de tres etapas importantes. En la primera se producen compuestos intermedios metaestables del catión cuyo óxido se quiere obtener mediante la adición de una base débil a una disolución del precursor. Durante la segunda etapa se produce la liberación del catión a través de procesos de filtrado y redispersión del agua o etanol. En esta etapa se favorece la transformación de fase de los compuestos intermedios con formación de nuevas fases. Para completar la transformación se realiza un tratamiento térmico adecuado [17].

Este proceso implica la reacción entre la sal del metal soluble con los iones de hidróxido (OH<sup>-</sup>) o agua. La reacción de nucleación de la sal del metal (MX<sub>2</sub>) y la solución que la contiene se describe a continuación [12]:



El sólido que precipita está caracterizado por el tamaño, distribución de tamaño y morfología de las partículas [18]. Estas características son determinadas por los fenómenos y velocidades relativas de los mecanismos que ocurren durante la precipitación y afectan la reactividad del sólido y sus propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas y mecánicas [19]. Otros parámetros que influyen la forma y

el tamaño de los cristales son la presencia de mezclas específicas, exceso de uno de los iones constituyentes, temperatura, pH del sistema, intensidad de agitación, fuerza iónica, etc.[20].

A continuación se presentan algunos trabajos desarrollados para la obtención de polvos de ZnO. Por precipitación química y por el método de sol-gel. En la Tabla 1.1 se indican los precursores utilizados, material obtenido y los parámetros relevantes que se deben tomar en cuenta para la realización de la síntesis.

**Tabla 1.1** Antecedentes de rutas de síntesis de ZnO.

Ruta de síntesis	Precusores	Tipo de material	Condiciones	Referencia
Precipitación	Acetato de Zinc ( $Zn(CH_3COO)_2$ )  Amoniac ( $NH_3$ , 35 %)	Macropartículas con estructura de varillas hexagonales  Wurtzita	Temperatura de reacción 50 °C.  Tiempo de agitación 168 horas.	[21]
Precipitación	Nitrato de zinc hexahidratado ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )  Hexametilente- tramina (HMTA, $C_6H_{12}N_4$ )	Macropartículas con estructura de varillas hexagonales  Wurtzita	Temperatura 20 °C por 24 h (±2 min) después a 65 °C por 48 horas.	[21]
Precipitación	Acetato de Zinc ( $Zn(CH_3COO)_2$ )  Hidróxido de Litio (LiOH)	Nanopartículas de ZnO. Estructura de varillas hexagonales.	Etanol utilizado para realizar las mezclas con pH 12, 10, 8 y 6.	[22]
Precipitación	Nitrato de zinc ( $Zn(NO_3)_2$ )  Amonio (NH)	Películas delgadas  Wurtzita	Mezcla 25 °C por 24 h	[23]

Ruta de síntesis	Precusores	Tipo de material	Parámetro importante	Referencia
Precipitación	Acetato de Zinc (Zn (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> )  Hexametilente- tramina (HMTA, C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> )	Película de ZnO	Temperatura de reacción 95 °C 12 h	[25]
Precipitación	Sulfato de Zinc heptahidratado (ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O)  Hidróxido de Sodio (NaOH)	Polvo de ZnO  Wurtzita	Variación del PH de ambas soluciones de ácido a básico.  Temperatura 60 °C por 12 h.	[24]
Precipitación	Cloruro de Zinc (ZnCl <sub>2</sub> )  Hidróxido de Sodio (NaOH)  Etilenglicol	Wurtzita	Tiempo de mezclado 4 h a temperatura de 190 °C.	[26]
Sol-Gel	Dodecil Sulfato sódico  Acetato de Zinc dihidratado (Zn(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O)	Película de ZnO	Solución a 90 °C por 5 h	[11]

### 1.1.3 Obtención de ZnO para filtros de remoción de H<sub>2</sub>S.

Para utilizar el ZnO como filtro de H<sub>2</sub>S, es importante tener en cuenta que se necesitan materiales con área superficial grande y cierto grado de porosidad para que pueda llevarse a cabo la adsorción de este gas. Mediante las rutas de síntesis anteriormente explicadas pueden obtenerse materiales que cumplan con los requisitos antes mencionados.

Uno de los métodos de síntesis más utilizados para la obtención de ZnO e implementarlo en la remoción de H<sub>2</sub>S es la precipitación química.

S. P. Hernández et al. utilizaron el ZnO como adsorbente para la purificación de biogás que se implementa en los sistemas de producción de hidrógeno. Para la obtención del ZnO por precipitación química, utilizaron precursores como nitrato de zinc hexahidratado ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) e hidróxido de sodio (NaOH). Se prepararon las soluciones a 0.4 M y 1 M respectivamente. Al utilizar esta síntesis, se obtuvieron nanopartículas de ZnO con morfología de hojuelas aglomeradas con tamaño promedio de 80 nm y poros de entre 1.7 y 300 nm de diámetro [27].

H. Tajizadegan et al. analizaron partículas compuestas de ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como absorbentes para la eliminación de H<sub>2</sub>S a baja temperatura. El ZnO utilizado para la adsorción de ácido sulfhídrico se obtuvo por precipitación química, utilizando como precursor acetato de zinc dihidratado ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) a 0.3 M. A la solución de acetato de zinc, se le agregó urea (NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>) a una relación molar 1:6. El ZnO que se obtuvo en esta síntesis fue wurzita con morfología en forma de nanoesferas aglomeradas con un tamaño de 40 a 60 nm de diámetro [28].

R. Habibi et al. analizaron la morfología de ZnO para la eliminación de H<sub>2</sub>S del gas natural. Realizaron la síntesis del ZnO por el método de precipitación utilizando nitrato de zinc hexahidratado ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) en agua destilada para preparar una solución a 0.3 M. Se preparó otra solución utilizando polietilenglicol (PEG) con amoníaco (NH<sub>3</sub>). En esta síntesis el material obtenido presentó una morfología de

varillas alargadas con un diámetro de 64 nm y 283 nm de largo, además de un área superficial de 12 m<sup>2</sup>/g [29].

M. Mureddu et al. estudiaron el óxido de zinc para eliminar el H<sub>2</sub>S a baja temperatura utilizando un metal dopado con nano estructuras de ZnO como adsorbente. Se sintetizó el ZnO por precipitación para el cual se empleó como precursor el nitrato de zinc hexahidratado (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) y carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Las soluciones fueron preparadas a 0.0191 M y 0.5 M respectivamente. Las nanopartículas de zinc obtenidas fueron hojuelas alargadas y porosas con tamaño de poros de entre 4 y 4.5 nm de diámetro [30].

Guoqiang Liu et al. implementaron compuestos de ZnO/SiO<sub>2</sub> para la remoción de H<sub>2</sub>S a temperatura ambiente. La síntesis de ZnO se obtuvo mediante la técnica de sol-gel utilizando acetato de zinc dihidratado (Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O), monoetanolamina (MEA) y EtOH, en una concentración 1.0 mol/l. Se obtuvieron morfologías de hojuelas con área superficial de entre 612 y 366 m<sup>2</sup>/g [31].

## **1.2 EVALUACIÓN DE FILTROS DE H<sub>2</sub>S.**

### **1.2.1 Uso de filtros de ZnO, Al y Cu para la remoción de ácido sulfhídrico.**

Los materiales normalmente utilizados en como filtros para tratamientos de remoción de H<sub>2</sub>S son óxidos metálicos, carbones naturales y zeolitas.

Los metales, en forma de óxidos, más utilizados en para la remoción del H<sub>2</sub>S son Al, Fe, Mn, Co, Cu y Zn. Esto se debe principalmente a que estos materiales presentan propiedades físico-químicas adecuadas para que pueda llevarse a cabo ya sea la adsorción o la absorción. Algunas de estas propiedades son: buena estabilidad térmica, resistencia a la corrosión y oxidación además de excelentes propiedades dieléctricas y elevada área superficial, alta porosidad, resistencia mecánica y la inercia térmica [32].

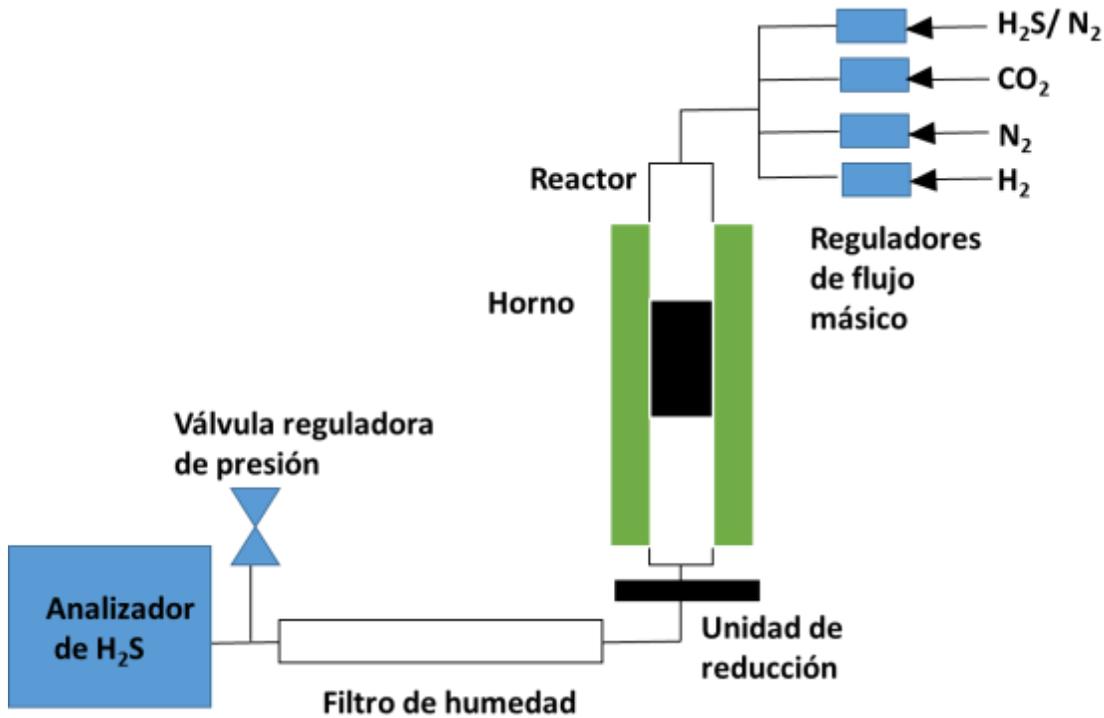
Existen diversos métodos para la eliminación del  $H_2S$  de una corriente de gas, puede realizarse por adsorción sobre una superficie sólida [33], oxidación catalítica [34] o adsorción en solución líquida [35].

El método que se utilizará en este proyecto de tesis es la adsorción sobre una superficie sólida. A continuación se describen diversos sistemas que han sido implantados para la evaluación de los materiales propuestos en este estudio (Al, Cu y ZnO) en tratamientos remoción de  $H_2S$  de diversos efluentes.

### **1.2.2 Descripción del sistema de evaluación de remoción de $H_2S$ .**

- **Filtros de óxido de zinc.**

I. I. Novochinskii et al. analizaron el comportamiento de adsorbentes basados en ZnO para la eliminación de  $H_2S$  relacionadas con hidrocarburos para aplicaciones en celdas de combustibles. Dicho análisis se realizó utilizando ZnO comercial y otro obtenido por síntesis, tomando en cuenta factores importantes como concentraciones de entrada de  $H_2S$  y temperatura. En las evaluaciones realizadas, el ZnO obtenido por síntesis presentó una mayor capacidad de eliminación de  $H_2S$ . En la figura 1.2 se observa el sistema implementado para el análisis de las muestras evaluadas en este estudio. Se utilizó un reactor de tubo de vidrio con un diámetro interior de 10 mm acoplado a un analizador de  $H_2S$ . El gas a evaluar contenía 1-8 ppmv de  $H_2S$ , 43 % de  $H_2$  balance  $N_2$ . Las muestras de ZnO que se colocaron en el tubo de vidrio tenían un diámetro de 3 mm y 4 g del material. La altura total del tubo fue de 32 mm. El caudal de salida de la mezcla fue de 200 ml/min [6].



**Figura 1.2** Esquema del reactor utilizado para la adsorción de  $H_2S$ . ZnO comercial y ZnO obtenido por síntesis [6].

X. Zheng et al. evaluaron el efecto que produce en la remoción de  $H_2S$  del gas de carbón, el uso de materiales como óxido de zinc, manganeso y cobre. Estos materiales fueron impregnados en una base de semicoque. Para evaluar dichos materiales se realizó la preparación de las siguientes muestras: la muestra 1 fue impregnada con óxido de zinc, la 2 con magnesio, la muestra 3 con cobre, la 4 con óxido de zinc y magnesio y la muestra 5 con óxido de zinc, magnesio y cobre. El material que presentó mayor eficiencia para la remoción del ácido fue la muestra 5. Esta muestra mantuvo su capacidad de adsorción durante 56 h. El sistema de evaluación se puede observar en la figura 1.3, donde el reactor de tubo de cuarzo vertical, tenía un diámetro interior de 20 mm y se colocó en un horno eléctrico con regulación de temperatura. Se colocaron 11 g del material a evaluar. La mezcla de gas utilizada fue de  $H_2S$  a una concentración de 500 ppmv, 39 % de  $H_2$  y 33 %  $CO$ , en v/v, balance  $N_2$ , con una presión de 1 atm. Los gases de entrada y salida se midieron mediante un cromatógrafo de gases (GC) [36].

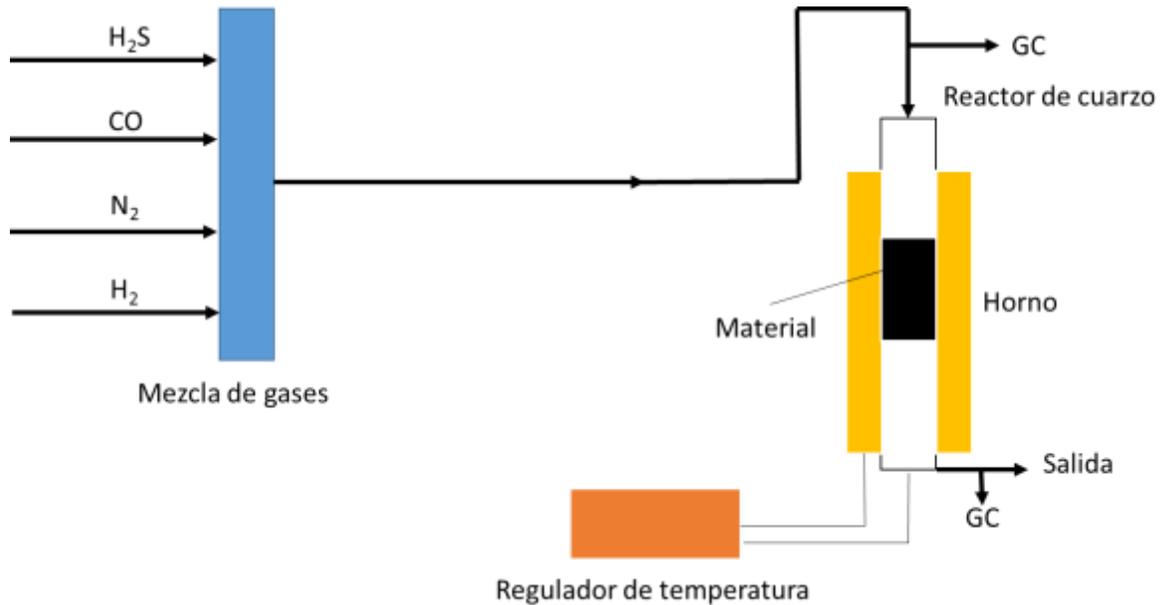


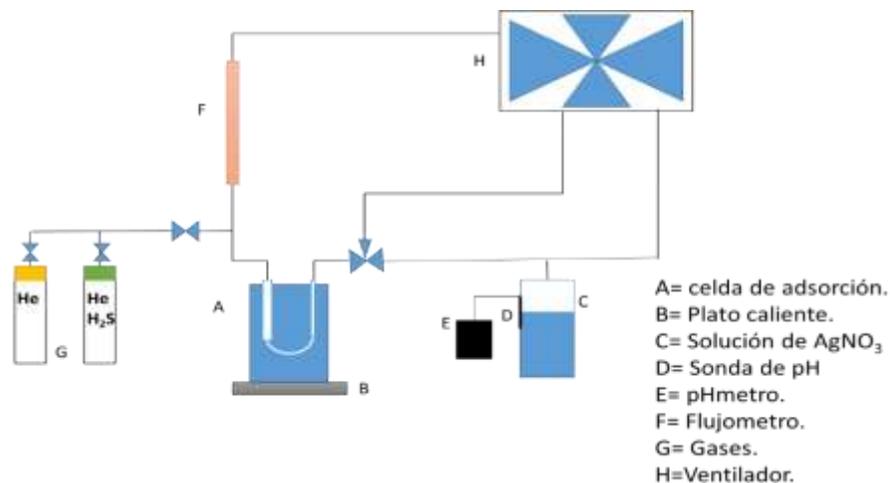
Figura 1.3 Diagrama del sistema experimental semicoque [36].

C. Babé et al. realizaron una evaluación para conocer el impacto que presenta el tamaño de cristal en la sulfuración del ZnO. En dicha evaluación se utilizaron óxidos de zinc obtenidos comercialmente, los cuales fueron sometidos a un tratamiento térmico. En este estudio se determinó que mientras más grande sea el tamaño de cristal del ZnO, es más difícil que pueda llevarse a cabo la sulfuración del material. La muestra que se sometió a menor temperatura (200 °C), obtuvo un menor tamaño de cristal y por lo tanto la formación de mayor cantidad de ZnS. Las pruebas de adsorción se realizaron usando un reactor de 8 mm de diámetro de Pyrex, en el cual se colocaron 100 g de muestra de ZnO. A las muestras evaluadas se les hizo pasar una mezcla de H<sub>2</sub>S a una concentración de 500 ppm balance N<sub>2</sub>, con un caudal de 120 ml/min, a presión atmosférica. A la salida del reactor se analizó la concentración del gas con un cromatógrafo de gases [37].

Guoqiang Liu et al. realizaron un estudio utilizando sílice en un sustrato de ZnO mesoporoso para la desulfuración de biogás a bajas temperaturas. Se ejecutaron pruebas para evaluar la adsorción del ácido sulfhídrico del biogás. Se implementó un sistema en el cual se hizo pasar el biogás por un intercambiador de calor. El

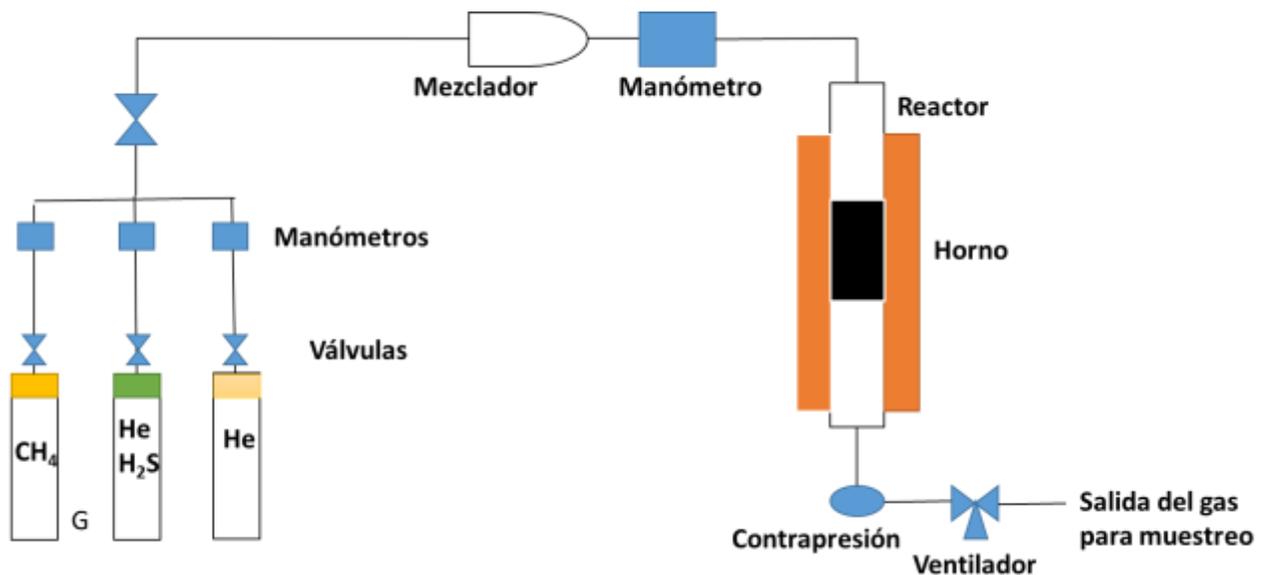
biogás utilizado para dicho análisis tuvo una concentración de 200 ppmv diluido en  $N_2$ . El caudal de salida de la mezcla fue de 100 ml/min. El reactor que contenía el adsorbente era de cuarzo tubular. La salida y la entrada del gas se analizaron con un cromatógrafo de gases [31].

L. Micoli et al. estudiaron la eliminación de  $H_2S$  a partir de biogás utilizado para alimentar celdas de combustible. Analizaron diversos materiales adsorbentes, uno de ellos fue  $ZnO$  impregnado en zeolitas preparado por intercambio iónico o impregnación y carbones activados tratados con soluciones de  $KOH$ ,  $NaOH$  o  $Na_2CO_3$ . En este estudio se encontró que las propiedades de adsorción de la zeolita mejoran con la adición de  $ZnO$ . Las muestras fueron analizadas en un sistema descrito en la figura 1.4, con caudal de 0.1 l/min de una mezcla gaseosa que contenía 8 ppmv de  $H_2S$  balance  $He$ . Esta mezcla se hizo pasar por 20 mg de mezcla a través de un reactor que se encontraba sumergido en un baño de agua a  $40\text{ }^\circ\text{C}$ . La capacidad de adsorción de  $H_2S$  se analizó utilizando un procedimiento basado en la medición potenciométrica. La corriente del efluente de la celda de adsorción se hizo burbujear a través de un 0.01 M de  $AgNO_3$  solución en  $H_2O$ . El tubo que contiene la solución de  $AgNO_3$  fue diseñado para obtener la disolución cuantitativa de  $H_2S$  [38].



**Figura 1.4** Sistema experimental para la determinación de adsorción de  $H_2S$  [38].

A. Rashidi et al. analizaron la morfología de nanopartículas de ZnO para remover el H<sub>2</sub>S del gas natural. En este estudio se implementó el sistema de evaluación descrito en la figura 1.5. En este sistema de evaluación se empleó un reactor de lecho fijo equipado con un horno para el control de la temperatura del lecho de adsorción. La presión del reactor se ajustó a aproximadamente 1 atm. El gas de alimentación consistió en 0.5-1 % de H<sub>2</sub>S, 59 % CH<sub>4</sub> balance He. La alimentación y la salida de H<sub>2</sub>S concentraciones fueron analizadas utilizando un instrumento de valoración métrica. En este estudio se encontró que el ZnO con morfología de varillas presenta una mejor adsorción del H<sub>2</sub>S comparada con la morfología de esferas [29].



**Figura 1.5** Esquema de la configuración utilizada para H<sub>2</sub>S experimentos de eliminación [29].

- **Filtros de aluminio.**

D. Jiang et al. realizaron un análisis a óxidos metálicos como aluminio, cobre y zinc. Estos materiales se obtuvieron por el método de precipitación. Se obtuvieron mezclas de los tres materiales a diferentes concentraciones, de los cuales la muestra obtenida con una relación molar 90/0/10 de Cu, Zn y Al respectivamente,

presentó una capacidad de adsorción de 27.7 g de S/100 g de sorbente y presentó un área superficial de 46.1 m<sup>2</sup>/g. La evaluación se realizó en un intervalo de 25 a 10 °C. Se realizó el dopaje de zinc con el cobre y viceversa y posterior la incorporación de aluminio. El material obtenido presenta un incremento del área superficial que es un parámetro importante para la adsorción del H<sub>2</sub>S. Para analizar la capacidad de adsorción de los materiales, estos fueron colocados en un reactor de flujo continuo por la cual se hizo pasar una mezcla de H<sub>2</sub>S con concentración de 3000 ppmv balance N<sub>2</sub>. La concentración del gas de entrada y el gas de salida se midió por cromatografía de gases [39].

H. Tajizadegan et al. implementaron nanoláminas de ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparadas por el método de precipitación heterogénea para su implementación en la adsorción de azufre. Dichas láminas mostraron una mayor capacidad de adsorción de azufre (0.052 g/g) comparada con la del ZnO puro (0.028 g/g). Esta importante mejora se debió principalmente atribuido a una mayor área de superficie, más volumen de poro y la morfología a nanoescala. El experimento de adsorción de H<sub>2</sub>S se llevó a cabo a 150 °C y 1 atm. La prueba de adsorción se realizó en reactor de acero tipo U, diámetro interior de 6 mm y colocando 4.5 cm<sup>3</sup> de material adsorbente. El caudal de gas utilizado fue de 150 ml/min y la composición de este fue 1.02 % de H<sub>2</sub>S balance N<sub>2</sub>. El gas de salida del reactor de H<sub>2</sub>S se midió con un detector químico [28].

S. Parhoodeh et al. realizaron un estudio para investigar la absorción de ácido sulfhídrico del óxido de zinc dopado con diferentes concentraciones de aluminio. Los resultados obtenidos fueron comparados con la absorción de H<sub>2</sub>S de ZnO puro, encontrando que los materiales dopados con la menor cantidad de aluminio presenta un incremento en la absorción de H<sub>2</sub>S, esto se debe al tamaño de partícula presente en dicha muestra. El montaje experimental diseñado y construido para este análisis se muestra en la figura 1.6. La instalación consistió en dos hornos tubulares que un tubo de cuarzo con un diámetro aproximado de 20 mm conectado a un generador de H<sub>2</sub>S. En el centro del tubo de cuarzo se colocó 0.1 g de la muestra. La capacidad de absorción de la muestra se determinó mediante la medición del

contenido de azufre en la misma. La caracterización por XRD reveló que la absorción de  $H_2S$  por ZnO conduce a la formación de ZnS [40].

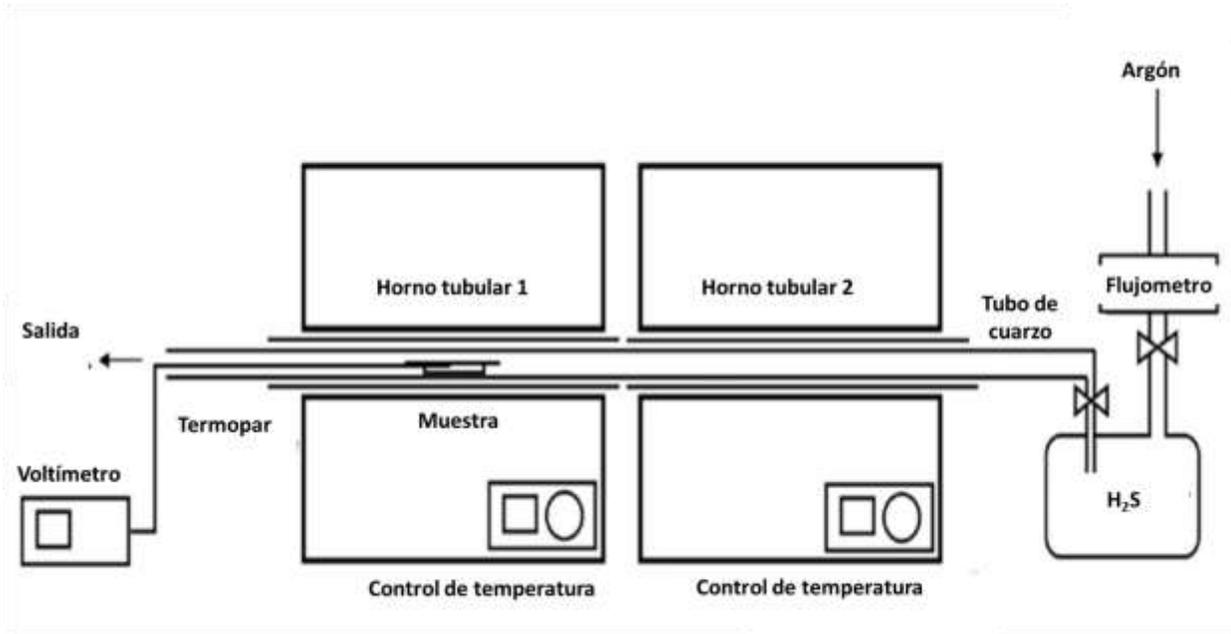


Figura 1.6 Sistema de evaluación de absorción de ZnO dopado con aluminio [40].

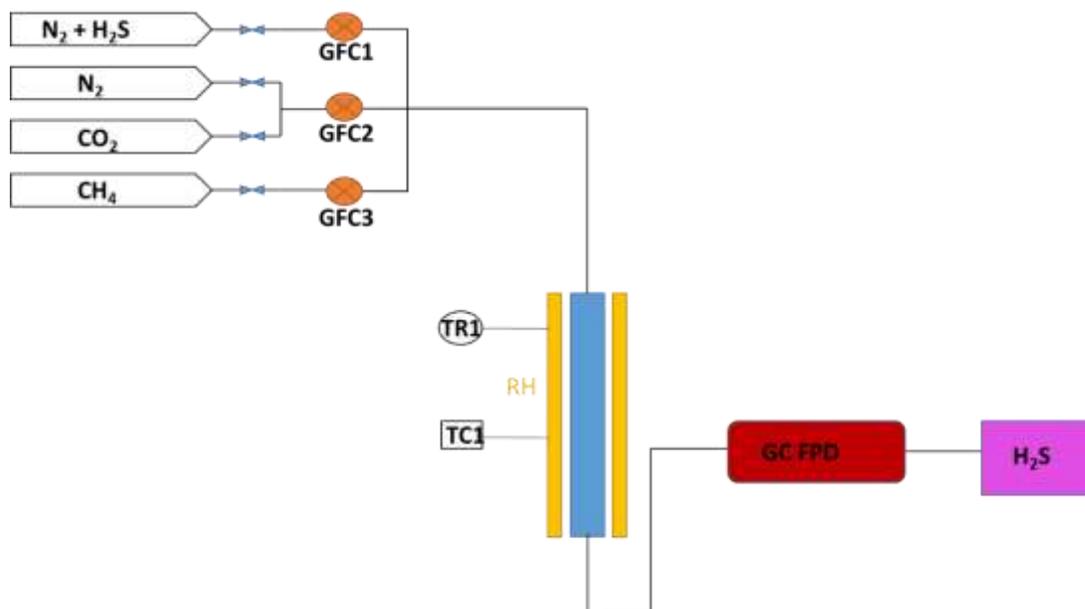
Al hacer la revisión del estado del arte del uso de filtros de ácido sulfhídrico, se encontraron diversos estudios en los cuales se utilizan los materiales propuestos en este proyecto en la remoción del  $H_2S$  en diferentes efluentes. En el caso del aluminio y el cobre, su aplicación en la eliminación del ácido es mediante mezclas con otros materiales, es decir no hay ningún antecedente que pueda detallar el uso de estos materiales puros para la remoción del ácido sulfhídrico.

Por lo cual surge la importancia de este proyecto al aplicar estos materiales accesibles y de fácil obtención para la eliminación del  $H_2S$  en efluentes de biogás.

- **Filtros de cobre.**

E. Sisani et al. evaluaron diversos materiales como carbón activado impregnado con KOH, carbón activado impregnado con Cu y zeolita. Estas modificaciones fueron realizadas con el fin de aumentar la capacidad de adsorción de estos materiales.

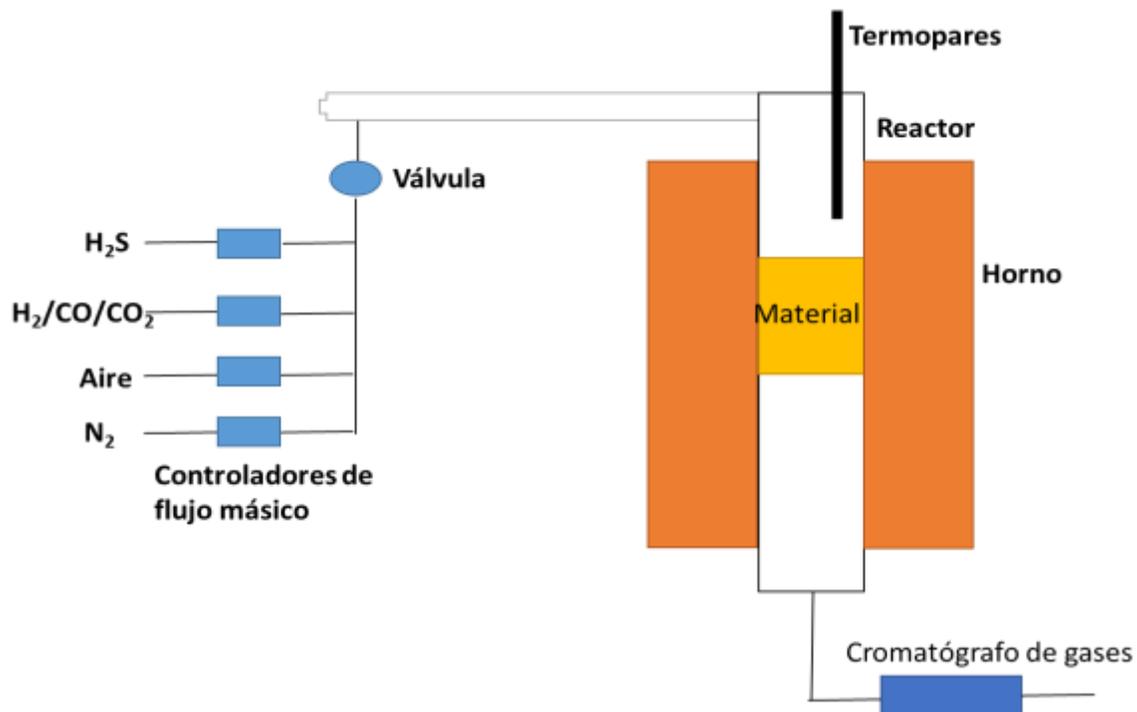
En dichas evaluaciones, el material que presentó un mayor porcentaje de eliminación de  $\text{H}_2\text{S}$  fue la zeolita impregnada con Cu. En la figura 1.7 se observa el circuito de evaluación utilizado en este estudio. Para el desarrollo de la experimentación se tomaron en cuenta parámetros como la temperatura del reactor y la concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  de entrada, también la geometría del filtro en términos de h/d (altura del filtro y diámetro). La evaluación se llevó a cabo utilizando un reactor de cuarzo con las siguientes dimensiones: 18 mm de diámetro interno y 200 mm de longitud, con un tamiz poroso de cuarzo (100-160 mm). La mezcla de gas de entrada se preparó usando 1000 ppmv de  $\text{H}_2\text{S}$  balance  $\text{N}_2$ , que se diluyó con  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ , por medio de los controladores de flujo másico de gas. La concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  en las mezclas de gas, tanto en la entrada y la salida del reactor se midió utilizando un sensor de gas [41].



**Figura 1.7** Sistema de evaluación de remoción de  $\text{H}_2\text{S}$  utilizando zeolitas impregnadas con Cu, RH= reactor de cuarzo donde es colocado el material a evaluar, GFC= controlador de flujo de gas, GC FPD= cromatógrafo de gases [41].

J. Abbasian et al. desarrollaron la implementación de cobre en aplicaciones de desulfuración de gases en un intervalo de temperatura de 550-650 °C. En este trabajo de investigación sintetizó un material denominado CuCr- 29, (mezcla de cobre y óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )) este es capaz de reducir en de 47 % a 66 % la

concentración final de  $\text{H}_2\text{S}$ . Para este estudio se presentó el esquema del sistema de evaluación de la figura 1.8, el cual consistió en un reactor de 2.5 cm de diámetro y 80 cm de altura, donde se tiene el control de la presión del gas, la temperatura y el caudal. La salida de la mezcla de gases se reguló con un controlador de flujo másico. Se utilizó una muestra de 45 g del material, por la cual se hizo pasar  $\text{H}_2\text{S}$  con una concentración de 500 ppm balance  $\text{N}_2$ , en la salida y la entrada del gas fue analizado utilizando un cromatógrafo de gases [42].

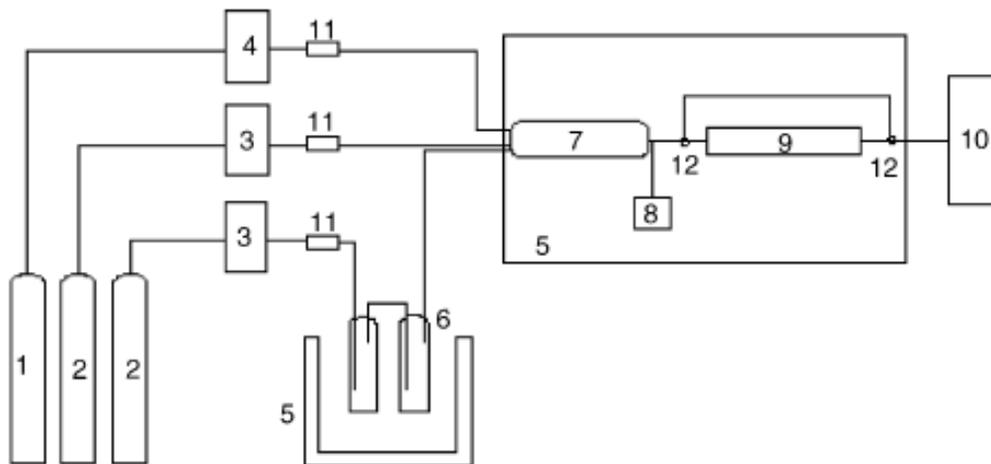


**Figura 1.8** Esquema del reactor de evaluación CuCr-29 [42].

O. Karvan et al. realizaron un estudio en el cual se analizaron materiales basados en óxido de cobre con óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ). Se prepararon tres muestras con variación en porcentaje de peso de Cu 38.5 %, 41.5 % y 49.6 %. Para llevar a cabo la evaluación de adsorción de las muestras preparadas, se utilizó un reactor con ciclos de sulfuración-regeneración. En esta prueba se encontró que el aumento del contenido de Cu afectó negativamente a la porosidad de los absorbentes, pero la ventaja de estos adsorbentes es que podrían ser regenerados, lo que aumentó la capacidad de adsorción por más ciclos de evaluación. Para este análisis se

colocaron muestras de aproximadamente 1 g en un reactor y este se calentaba a 514.85 °C. El gas que se utilizó fue H<sub>2</sub>S a 2044 ppm, 20 % H<sub>2</sub> balance N<sub>2</sub>, con un caudal de 100 ml/min [43].

D. Jiang et al. estudiaron el efecto de la humedad sobre la adsorción de H<sub>2</sub>S en el carbón activado impregnado de cobre. Para obtener el material propuesto para este análisis se utilizó nitrato de cobre como precursor. En este estudio se encontró que el Cu(OH)<sub>2</sub> no sólo reacciona con H<sub>2</sub>S, sino también hace la función de un catalizador para la reacción de sustitución, por lo tanto la adsorción del H<sub>2</sub>S es más factible que se lleve a cabo con la presencia de humedad en la mezcla. El análisis se realizó implantando el diagrama de evaluación descrito en la figura 1.9, en el cual se utilizó un tubo de acero inoxidable con diámetro interior de 2.2 cm y longitud 20 cm, al cual se le colocó la muestra de carbono activado. La concentración del gas utilizado fue de 270 ppmv de H<sub>2</sub>S. Se estableció el caudal de 1 L/min. La concentración de H<sub>2</sub>S en la salida del reactor midió empleando un cromatógrafo de gases con detector fotométrico (FPD) [39].



**Figura 1.9** Esquema de evaluación óxido de cobre con óxido de silicio. (1)H<sub>2</sub>S, (2)He, (3)controlador flujo másico, (4)caudalímetro, (5)humidificador, (7)columna de mezcla, (8)sensor de humedad, (9)columna de adsorción, (10)cromatógrafo de gases [39].

# ***CAPÍTULO 2***

## ***FUNDAMENTOS TEÓRICOS***

En la actualidad, el biogás se utiliza en todo el mundo como una fuente de combustible tanto a nivel industrial como doméstico. Su explotación ha contribuido a impulsar el desarrollo económico sostenido y ha proporcionado una fuente energética renovable, alternativa al carbón y el petróleo.

El objetivo principal de este estudio es la eliminación de ácido sulfhídrico del biogás por su carácter tóxico, contaminante y altamente corrosivo y poder así, aprovechar al máximo las ventajas que este biocombustible nos ofrece.

En este proyecto se utilizará la capacidad de adsorción de los materiales para remover el  $H_2S$ . Los materiales que se estudiarán en esta investigación serán: óxido de zinc, aluminio y cobre, por lo tanto es importante realizar el análisis de la termodinámica presente en la adsorción de materiales, los factores que influyen en la adsorción de ácido sulfhídrico, las reacciones químicas que se esperan, entalpías de reacción, constantes de equilibrio, además es indispensable conocer el proceso de obtención del biogás, así como las principales características y propiedades del gas a eliminar ( $H_2S$ ).

## 2.1 BIOGÁS.

El biogás es una importante fuente de energía renovable, que puede ser utilizado para remplazar el uso de combustibles de fósiles. Es una mezcla de gases que se obtienen a partir de la fermentación anaeróbica de la materia orgánica [44].

La producción de biogás mediante la fermentación anaeróbica ofrece ventajas significativas sobre otras formas de producción de energía por la eficiencia energética y los beneficios al medio ambiente [45].

La composición aproximada del biogás en porcentaje en volumen se estima en 60-80 % de metano (CH<sub>4</sub>), 20-40 % de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), 1-3 % de hidrógeno (H<sub>2</sub>), 0.5-3 % de nitrógeno (N<sub>2</sub>), vapor de agua variable y aproximadamente de 0.5-1 % de ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S), además de trazas de otros elementos [46]. La composición puede variar en función del proceso de digestión anaeróbica y la materia prima que se utilice para la producción de este [47].

*Tabla 2.1 Características generales del biogás [47].*

<b>Composición aproximada (%v/v)</b>	<b>Compuesto</b>	<b>Porcentaje</b>
	Metano (CH <sub>4</sub> )	60-80 %
	Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	20-40 %
	Hidrógeno (H <sub>2</sub> )	1-3 %
	Nitrógeno (N <sub>2</sub> )	0.5-3 %
	Vapor de agua	Variable
	Ácido sulfhídrico (H <sub>2</sub> S)	0.5-1%
<b>Contenido energético</b>	18-19.5 MJ/kg	
<b>Equivalencia de combustible</b>	0.60- 0.65 L petróleo/ m <sup>3</sup> biogás	
<b>Presión crítica</b>	74-88 atm	
<b>Densidad normal</b>	1.2 kg/m <sup>3</sup>	
<b>Masa molar</b>	16.043 kg / kmol	

En la Tabla 2.1 se presentan las principales características del biogás. La capacidad calorífica del biogás es determinada principalmente por el porcentaje de metano presente. El metano puro tiene una capacidad calorífica de 2.23 kJ/kg•K y es el único constituyente significativo de hidrocarburo presente en el biogás que es convertido en energía eléctrica/mecánica a partir de un proceso de combustión [48].

### **2.1.1 Formación de biogás.**

El biogás se obtiene mediante la fermentación anaeróbica de la materia orgánica. Este proceso tiene por objetivo descomponer la materia orgánica en un biodigestor hermético, sin oxígeno molecular, hasta que se produzca principalmente metano y dióxido de carbono. El proceso es una suma de reacciones bioquímicas provocadas por el cultivo de una mezcla de bacterias [44].

A continuación se describe el proceso de fermentación anaeróbica para la obtención de biogás.

- **Fermentación anaeróbica.**

La digestión anaeróbica es un proceso muy complejo tanto por el número de reacciones bioquímicas que tienen lugar como por la cantidad de microorganismos involucrados en ellas, consiste en la degradación de la materia orgánica en ausencia de oxígeno [49].

Los estudios bioquímicos y microbiológicos dividen el proceso de fermentación anaeróbica de la materia orgánica en cuatro fases o etapas: hidrólisis, etapa fermentativa o acidogénica, acetogénica y metanogénica (figura 2.1) [50].

En la primera fase de la fermentación anaeróbica las moléculas más complejas como proteínas, carbohidratos y lípidos son hidrolizadas por enzimas extracelulares producidas por microorganismos fermentativos [51]. Los ácidos grasos de cadena corta son transformados en ácido acético, hidrógeno y dióxido de carbono, mediante

la acción de los microorganismos acetogénicos. Por último, los microorganismos metanogénicos producen metano a partir de ácido acético, H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> [52].

- **Etapas de la fermentación anaeróbica.**

### **Hidrólisis**

Esta es la primera etapa del proceso, la cual sirve para obtener los sustratos orgánicos para que se lleve a cabo la fermentación anaeróbica. Para que la materia orgánica pueda ser utilizada por los microorganismos, esta tiene que hidrolizarse en compuestos solubles [53].

En la hidrólisis, las bacterias hidrolíticas actúan sobre las macromoléculas orgánicas para despolimerizarlas enzimáticamente en los correspondientes fragmentos más sencillos. Los lípidos son degradados por enzimas hidrolíticas a ácidos grasos de cadena larga y glicerina. Las proteínas son hidrolizadas por proteasas en proteosomas, péptidos y aminoácidos, y los polisacáridos son convertidos en monosacáridos [54].

### **Etapa acidogénica**

En esta etapa tiene lugar la fermentación de las moléculas orgánicas en compuestos que pueden ser utilizados directamente por bacterias metanogénicas además de compuestos orgánicos más reducidos, los cuales serán oxidados en la siguiente etapa, además es en esta etapa donde se elimina cualquier traza de oxígeno disuelto en el sistema [55].

Los microorganismos presentes en la etapa acidogénica son bacterias facultativas y anaeróbicas obligadas y se les llaman bacterias formadoras de ácidos [55].

### Etapa Acetogénica

En esta etapa se transforman en productos más sencillos los productos que no pueden ser metabolizados directamente por organismos metanogénicos. Esta transformación se lleva a cabo a través de las bacterias acetogénicas [56].

Al llegar a esta etapa del proceso, las bacterias anaeróbicas han extraído todo el alimento de la biomasa y, como resultado de su metabolismo, eliminan sus propios productos de desecho de sus células. Estos productos, ácidos volátiles sencillos, son los que van a utilizar como sustrato las bacterias metanogénicas en la etapa siguiente [57].

### Etapa metanogénica

Es la etapa final del proceso de fermentación anaeróbica, un grupo de bacterias las cuales son estrictamente anaeróbicas actúan sobre los productos obtenidos de las fases anteriores, estos microorganismos son los más importantes dentro del proceso de fermentación anaeróbica ya que las bacterias metanogénicas transforman el ácido acético, hidrógeno y dióxido de carbono en metano y dióxido de carbono [58].



En la figura 2.1 se presenta un esquema sintetizado de las distintas fases del proceso de digestión anaeróbica explicado anteriormente.

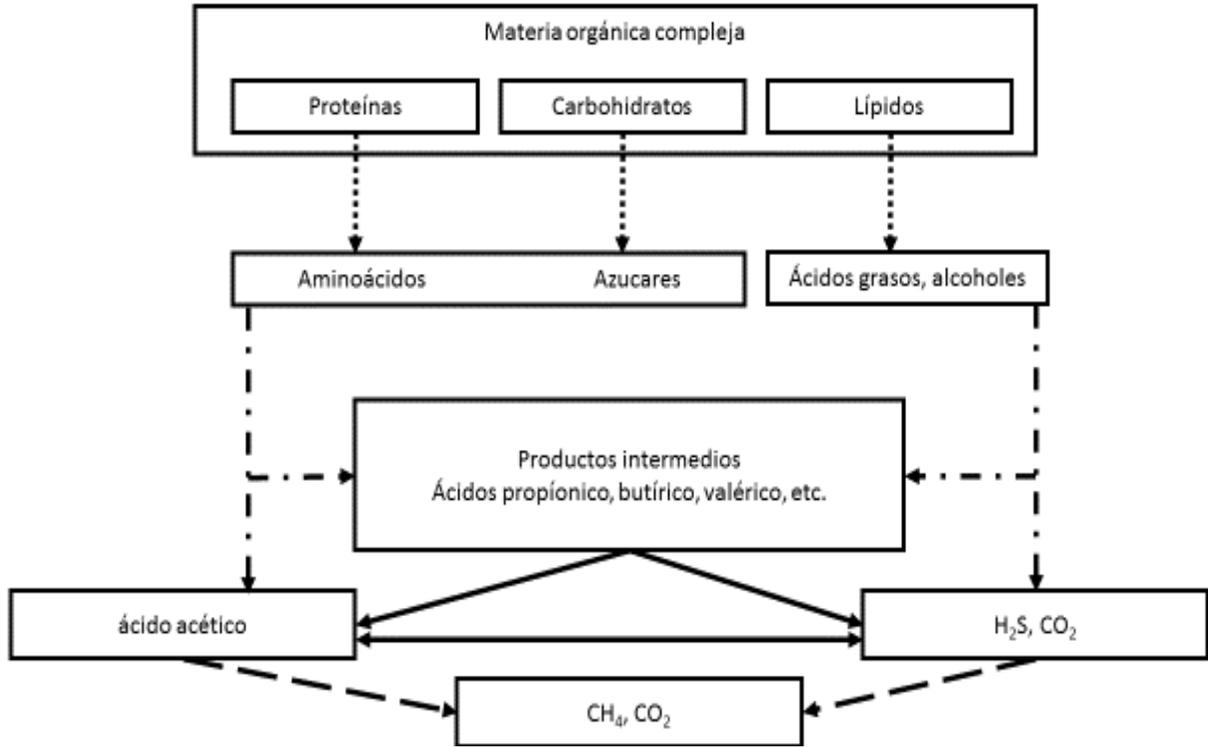


Figura 2.1 Etapas de la fermentación anaeróbica [59].

## 2.2 ADSORCIÓN DE GASES POR MATERIALES SÓLIDOS.

El término “adsorción” fue reportado por Kayser en 1881 para describir el aumento de la concentración de moléculas de gas en superficies sólidas vecinas [60]. La adsorción hace referencia a la adhesión de moléculas de gases o líquidos a la superficie de sólidos porosos, es decir, es el proceso mediante el cual un sólido poroso es capaz de retener partículas de gas en su superficie tras entrar en contacto con éste [61].

Cuando un gas entra en contacto con una superficie de un material sólido, parte de las moléculas se asocian a dicha superficie, recubriéndola en forma de capas moleculares que se denominan “capas adsorbidas”. En el proceso de adsorción, al sólido se le llama adsorbente, mientras que al gas se le denomina adsorbato [62].

El fenómeno de adsorción se produce con desprendimiento de energía, siendo un proceso exotérmico [63]. El calor liberado por mol de gas adsorbido recibe el nombre de calor de adsorción y depende de varios factores como la naturaleza del sólido y de la partícula gaseosa, la temperatura a que se efectúa la adsorción y el lugar en la superficie donde llega la partícula [64].

### 2.2.1 Adsorción física y quimisorción.

La adsorción de gases por sólidos puede estar controlada por dos tipos de mecanismos muy diferentes, en los cuales pueden intervenir: *i*) interacciones relativamente débiles como son las fuerzas de Van der Waals, o bien *ii*) otras más extensas, tales como las que conllevan una transferencia electrónica formando enlaces químicos. Las primeras son responsables de la adsorción física o fisisorción y las segundas de la adsorción química o quimisorción [65].

En la Tabla 2.2 se presentan las características experimentales que permiten clasificar los tipos de fenómenos de adsorción.

**Tabla 2.2** Características de los fenómenos de adsorción [64].

<b>Fisisorción</b>	<b>Quimisorción</b>
Fuerzas de Van der Waals.	Enlace químico
Calor de adsorción < 10 kcal/mol	Calor de adsorción >10 kcal/mol
Adsorción en multicapa.	Adsorción (máxima) en monocapa.
Favorecida a temperatura inferiores a la temperatura de ebullición del adsorbato.	Favorecida a alta temperatura.
Cantidad adsorbida dependiente fundamentalmente de la naturaleza del adsorbato.	Cantidad adsorbida dependiente fundamentalmente tanto de la naturaleza del adsorbato como la del adsorbente.
Cantidad adsorbida dependiente de incremento de la presión.	Cantidad adsorbida dependiente de la presión del adsorbato en un intervalo reducido.

### 2.2.2 Energías implicadas en la adsorción.

Tengamos presente la ecuación termodinámica de la energía libre de Gibbs:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

Como es sabido para cualquier tipo de proceso se relaciona los cambios de entalpía ( $\Delta H$ ), en entropía ( $\Delta S$ ) y de energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) que en este caso concreto se refiere a la adsorción de un gas por un sólido. Si el proceso tiene lugar espontáneamente, la energía libre debe disminuir ( $\Delta G < 0$ ); puesto que el proceso de adsorción implica una pérdida del grado de libertad de las moléculas del gas debido a la limitación de su movimiento en fase adsorbida, la entropía del sistema disminuye ( $\Delta S$ ) y por lo tanto la entalpía debe necesariamente disminuir ( $\Delta H < 0$ ), es decir que la adsorción es siempre un proceso exotérmico. En general se favorece la adsorción disminuyendo la temperatura. Inversamente, los procesos de desorción que implican el paso de las moléculas en fase adsorbida al estado gaseoso [66].

La entalpía de reacción ( $\Delta H_{ads}$ ) se determina directamente mediante medidas calorimétricas, pero también se pueden obtener datos de los parámetros termodinámicos a partir de las isotérmicas de adsorción, aplicando la ecuación de Clausius- Clapeyron [67].

Existen dos formas de expresar la entalpía de reacción: i) calor integral de adsorción, que es la cantidad de calor que genera el sistema durante el proceso de adsorción; se expresa como cantidad de energía por gramo de adsorbente y ii) calor de diferencias de adsorción que tiene en cuenta la naturaleza del adsorbato, que se expresa como la cantidad de energía por mol del adsorbato considerado [68].

### 2.3 SÓLIDOS POROSOS.

Cualquier material se puede considerar como una combinación entre átomos enlazados químicamente y espacios libres entre ellos [69]. Los materiales porosos

son estructuras no fluidas que están constituidos de una parte hueca y una parte sólida; a las entidades huecas se les ha denominado comúnmente como: poros, huecos, cavidades u oquedades [70]. Si los espacios entre los átomos enlazados tienen un volumen mayor que una esfera de 0.25 nm, entonces se pueden considerar como poros [71]. La clasificación de los poros es la siguiente:

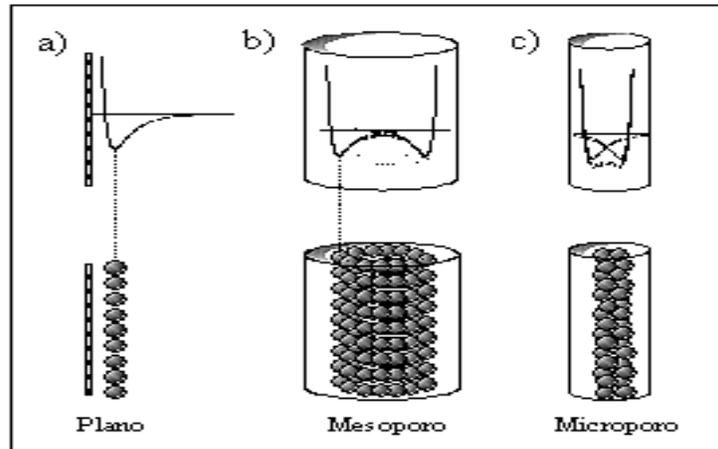
- Macroporos: diámetro superior a 50 nm.
- Mesoporos: diámetro entre 50 y 2 nm.
- Microporo: diámetro menor a 2 nm.

### **2.3.1 Adsorción en sólidos porosos.**

La textura porosa depende del medio de preparación de los sólidos o síntesis existente para la obtención de estos materiales, así mismo, las medidas de adsorción de gases se utilizan ampliamente para la caracterización de una amplia variedad de sólidos porosos [72].

En la figura 2.2 se representa el potencial de adsorción en función de la distancia en una superficie plana y en dos poros, uno más estrecho que otro. Observamos que cuando la distancia entre dos superficies es suficientemente corta, los potenciales de adsorción se suman, de forma que una molécula situada en el interior del poro se ve atraída por toda la superficie del poro aumentando la fuerza con la que se ve atraída [73]. Es decir, a medida que disminuye el tamaño del poro más profundo se hace el pozo de potencial. En el caso de que el poro sea suficientemente ancho las moléculas se irán adsorbiendo formando una monocapa a una distancia determinada de la superficie (distancia de adsorción), tal y como se muestra en la figura 2b. Posteriormente, y a medida que aumenta la cantidad adsorbida el adsorbato se ordena en capas sucesivas (llenado en multicapas). Cuando el tamaño del poro disminuye se produce un incremento significativo del potencial de adsorción, ocasionado por el solapamiento de los potenciales de las paredes del poro, tal y como se observa en la Figura 2c. Así, para un mismo

adsorbato, la interacción con las paredes del poro es mayor cuanto menor es el tamaño del poro, y por tanto, mejor el confinamiento de la molécula adsorbida [74].



*Figura 2.2* Esquema de adsorción en a) superficie plana b) mesoporo y c) microporo [75].

## 2.4 TERMODINÁMICA DE LA ADSORCIÓN.

### 2.4.1 Entalpías de reacción.

La aplicación más importante de la termodinámica de la adsorción es la de calcular los equilibrios de fase entre un sólido adsorbente y una mezcla gaseosa [76]. La base de todo este cálculo son las isotermas de adsorción, las cuales dan la cantidad de gas adsorbido en los poros como una función de la presión externa (del gas). La termodinámica sólo puede aplicarse a las isotermas de adsorción en el equilibrio [77].

Esto significa que se debe poder llegar a cualquier punto de la curva elevando o disminuyendo la presión; en otras palabras, las curvas de adsorción y desorción tienen que coincidir [70]. Esto ocurre sólo si no existe histéresis. La histéresis no se da en poros menores de 2 nm, sin embargo, se observa en poros lo suficientemente grandes como para que en su interior se condense gas para formar líquido [78].

La isoterma de adsorción para un gas puro es la relación entre la cantidad adsorbida específica  $n$  (moles de gas por kilogramo de sólido) y  $P$  (presión exterior de la fase

gaseosa). La mayor parte de isotermas se pueden ajustar mediante la siguiente ecuación [79]:

$$P(n) = \frac{n}{K} \left[ \frac{m}{m-n} \right] e^{[c_1n+c_2n^2+c_3n^3+\dots]} \quad \text{Para } n < m \quad (7)$$

donde  $K$  es la constante de *Henry* (el valor de la isoterma de adsorción  $\frac{dn}{dP}$  cuando la presión tiende a cero),  $m$  la capacidad de saturación del medio sólido ( $\text{mol kg}^{-1}$ ) y  $C_i$  son los coeficientes de ajuste de la ecuación. Normalmente tres coeficientes bastan para ajustar la curva a los datos experimentales [67].

#### 2.4.2 Isotermas de adsorción.

La relación existente en el equilibrio, entre la cantidad de un gas adsorbido y la presión del mismo a una temperatura dada, se conoce como isoterma de adsorción (figura 2.3) [33].

Varios tipos de fenómenos están implicados en el proceso de adsorción física: *i*) la adsorción mono o multimolecular y *ii*) la condensación en poros o en capilares [80].

Las isotermas de adsorción presentan curvas características, que responden a procesos basados en los distintos fenómenos y mecanismos que controlan el proceso de adsorción de un gas por un sólido. Brunauer ha clasificado las isotermas en cinco tipos, donde se presenta el volumen adsorbido ( $V_{\text{ads}}$ ) frente a la presión parcial del gas adsorbado (relación  $P/P_0$ ;  $P_0$  presión de vapor de saturación) [81]. En la figura 2.3 se observa el comportamiento de los distintos tipos de isotermas que se explican a continuación.

La isoterma tipo I representa un sistema donde la adsorción se produce a través de la formación de una monocapa y expresa una adsorción química [47], se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas y es la que muestran los sólidos microporosos [82].

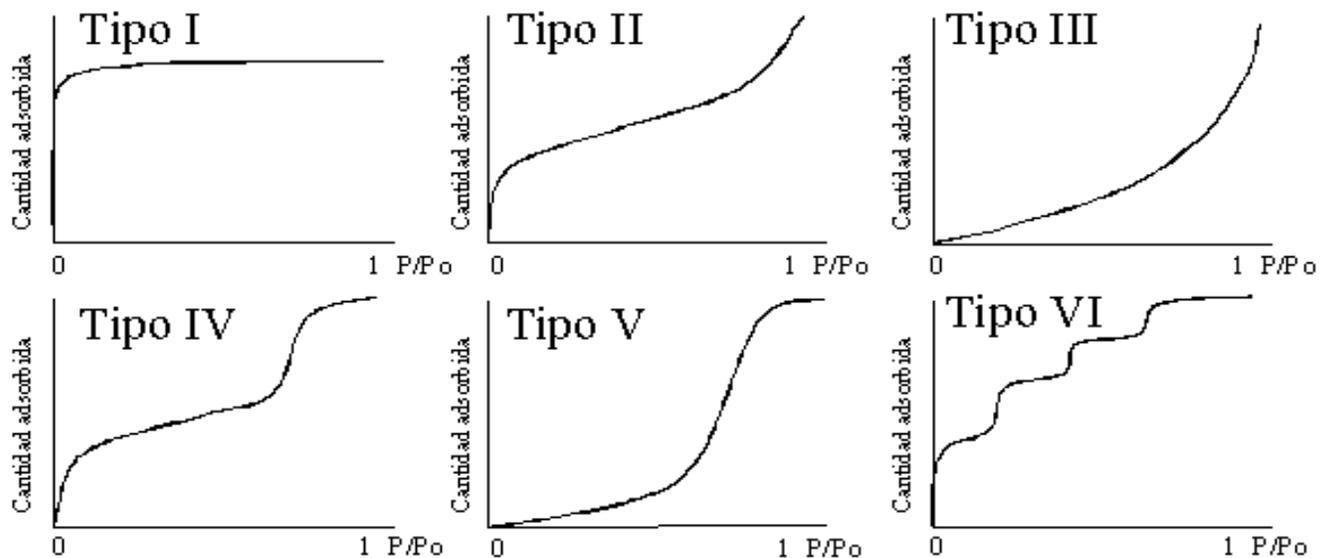
La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos [83].

La isoterma tipo III es obtenida cuando la cantidad de gas adsorbido se incrementa sin límite hasta que su saturación relativa se aproxima a la unidad [84]. La forma cóncava de la isoterma es causada debido a que el calor de adsorción de la primera capa es inferior al calor de condensación debido a la interacción molecular en la monocapa [70].

La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas [65].

La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico [74].

La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme [74].



**Figura 2.3** Representación esquemática de los tipos de adsorción gas-sólido [81].

Con el objeto de interpretar un proceso de adsorción según las isothermas de Brunauer, se han sugerido ecuaciones empíricas y algunos modelos que tratan de explicar el mecanismo de adsorción.

- **Isoterma de Langmuir (tipo I)**

Esta isoterma expresa una quimisorción. La teoría de Langmuir puede resumirse en los siguientes postulados [85]:

- a) Cada partícula al adsorberse en la superficie está unida a un sitio activo y cada sitio acepta sólo una partícula.
- b) La adsorción es un proceso dinámico, constituido por dos acciones opuestas: condensación de partículas en la superficie y evaporación de ellas hacia la fase gaseosa; cuando la velocidad de estos dos efectos se igualan, se alcanza el equilibrio de adsorción y la presión permanece invariable.
- c) La interacción del gas con el sólido es igual en todos los sitios de adsorción, lo cual supone una superficie energéticamente homogénea.
- d) No hay interacción entre las partículas adsorbidas.
- e) El número de partículas gaseosas en la superficie es proporcional a la presión.
- f) La adsorción y desorción son activadas: las partículas necesitan vencer una energía de activación para adsorberse y otra para desorberse.

La isoterma de Langmuir puede escribirse por la ecuación:

$$V_{ad} = \frac{V_m \cdot K \cdot P}{1 + K P} \quad (8)$$

Donde

$K$ : Constante de equilibrio de adsorción (1/Pa).

$P$ : Presión parcial del adsorbato (Pa).

$V_{ad}$ : masa de adsorbato fijado sobre el sólido (kg).

$V_m$ : masa adsorbida de gas al completarse una monocapa sobre la superficie del sólido (kg).

- **Isoterma B.E.T. (isoterma tipo II):**

Se le asigna este nombre derivado de las iniciales de los apellidos de sus autores: Brunauer, Emmett y Teller. Responde a un modelo semejante al de Langmuir extendido a una adsorción en multicapas. Los postulados básicos del modelo B.E.T. se pueden resumir en los siguientes [86]:

- a) La adsorción del gas en la superficie del sólido se efectúa en multicapas. Existen simultáneamente capas con una, dos o más moléculas.
- b) La superficie cubierta con una, dos o más capas es constante. Las áreas de los distintos aglomerados son invariables. Por ejemplo, si se evapora una partícula de un área  $A_2$  de inmediato debe condensarse otra partícula sobre la monocapa con área  $A_1$ . En esta forma, las áreas  $A_1$  y  $A_2$  no se modifican.
- c) En el equilibrio, la velocidad de condensación en el aglomerado de  $i$  capas es igual a la velocidad de evaporación desde el aglomerado de  $i+1$  capas.
- d) El calor desprendido al adsorberse la primera capa de moléculas corresponde al calor de adsorción, y los calores producidos al adsorberse la segunda capa sobre la primera, la tercera sobre la segunda y así sucesivamente, son iguales entre sí y al calor de condensación del vapor.
- e) La superficie del sólido es energéticamente homogénea y las interacciones laterales son despreciables.

A continuación se presenta la ecuación que representa el modelo B.E.T. [86].

$$V_{ad} = \frac{V_m.C.P}{(P^*-1).[1+(C-1)].P/P^*} \quad (9)$$

Donde

C: Constante que expresa la energía de adsorción (adim).

P: Presión parcial del adsorbato (Pa).

P\*: Presión de vapor del adsorbato líquido (Pa).

Es importante mencionar que con una isoterma tipo B.E.T. se puede determinar el área superficial y el volumen de los poros presentes en un sólido.

## 2.5 CONSTANTE DE EQUILIBRIO.

En el equilibrio las concentraciones de reactivos y productos permanecen constantes en determinadas condiciones de presión y temperatura. A la relación que hay entre estas concentraciones, expresadas en molaridad [mol/L], se le llama constante de equilibrio [87].

El valor de la constante de equilibrio depende de la temperatura del sistema, por lo que siempre tiene que especificarse. Así, para una reacción reversible, se puede establecer la siguiente ecuación:



$$K_{eq} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad (10)$$

En esta ecuación  $K_{eq}$  es la constante de equilibrio para la reacción a una temperatura dada. Ésta es una expresión matemática de la ley de acción de masas que establece: para una reacción reversible en equilibrio y a una temperatura constante, existe una relación determinada de concentraciones de reactivos y productos tiene un valor constante  $K_{eq}$  [87].

En el equilibrio, las concentraciones de los reactivos y productos pueden variar, pero el valor de  $K_{eq}$  permanece constante si la temperatura no cambia.

De esta manera, el valor de la constante de equilibrio a una cierta temperatura nos sirve para predecir el sentido en el que se favorece una reacción, hacia los reactivos o hacia los productos, por tratarse de una reacción reversible.

Un valor de  $K_{eq} > 1$ , indica que el numerador de la ecuación es mayor que el denominador, lo que quiere decir que la concentración de productos es más grande, por lo tanto la reacción se favorece hacia la formación de productos. Por el contrario, un valor de  $K_{eq} < 1$ , el denominador es mayor que el numerador, la concentración de reactivos es más grande, así, la reacción se favorece hacia los reactivos [88].

## 2.6 ÁCIDO SULFHÍDRICO.

El ácido sulfhídrico es un gas incoloro con un olor distintivo a huevo podrido que es generado por la descomposición bacteriana de proteínas que contiene azufre, por lo tanto se forma inevitablemente con el biogás. Sus características físicas son: punto de ebullición:  $-60^{\circ}\text{C}$ , punto de fusión  $-85^{\circ}\text{C}$ , solubilidad en agua,  $\text{g}/100 \text{ ml}$  a  $20^{\circ}\text{C}$  [89].

La percepción del olor varía dentro de la población humana en un intervalo de  $0.008-0.2 \text{ ppmv}$ . Este gas es inflamable en el aire cuando se encuentra en concentraciones de  $4-46 \%$  en volumen de aire y enciende con una llama color azul pálido. Además de ser un gas altamente corrosivo y contaminante, presenta un alto grado de toxicidad [90].

En concentraciones de  $1000-3000 \text{ ppmv}$ , el  $\text{H}_2\text{S}$  puede causar la muerte instantánea. La combustión de este ácido genera  $\text{SO}_2$ , que es un precursor de la lluvia ácida.

Para la utilización adecuada del biogás el nivel de  $\text{H}_2\text{S}$  debe encontrarse por debajo de  $500 \text{ ppmv}$  que es el límite superior recomendado, lo ideal sería la obtención de

un biogás libre de este ácido, lo cual representaría además de las ventajas a la salud y al medio ambiente, evitar la corrosión de la maquinaria e instalaciones requeridas para su aprovechamiento [58].

## 2.7 ADSORCIÓN DE H<sub>2</sub>S EN SÓLIDOS POROSOS.

En la remoción de H<sub>2</sub>S utilizando la capacidad de adsorción de los materiales, primero se produce un fenómeno de adsorción entre el gas y el material, donde las partículas gaseosas quedan retenidas en la superficie del sólido, debido a fuerzas de atracción, ocurriendo posteriormente una reacción química [91].

Como se ha explicado anteriormente, el estado de equilibrio químico en el que se encuentre un sistema puede verse alterado por diferentes cambios de temperatura. Esto es debido a que el valor numérico de la constante de equilibrio es dependiente de la temperatura.

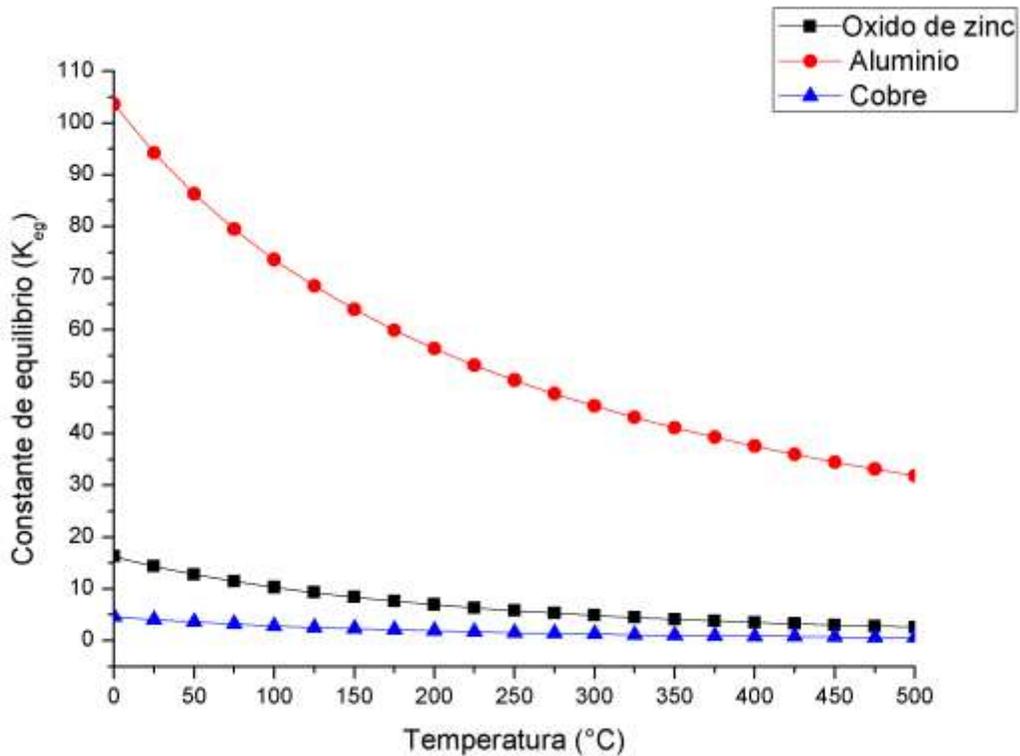
La constante de equilibrio a cierta temperatura, sirve para predecir el sentido en el que se favorece una reacción. Si la constante de equilibrio para una reacción química ( $K_{eq}$ ) tiene un valor muy grande, el grado de conversión de reactivos a productos es muy alto. Por el contrario, valores numéricos de  $K_{eq}$  muy pequeños indican que el grado de conversión de reactivos a productos es muy pequeño [87].

En el caso de los materiales implementados en este proyecto se observa que para los tres materiales (ZnO, Al y Cu), el comportamiento de la constante de equilibrio de las reacciones químicas esperadas en la adsorción de H<sub>2</sub>S, va decreciendo con el aumento de temperatura. Por lo tanto, el grado de conversión de los reactivos a productos a temperatura ambiente es alto y se favorece la formación de sulfuros.

Con los datos obtenidos de entalpías de reacción, se tienen reacciones exotérmicas, es decir, la variación de entalpía del sistema es menor a cero [68]. Por lo tanto, la reacción química no necesita adsorber energía para que pueda llevarse a cabo.

Un parámetro importante para saber si la reacción química puede llevarse a cabo de forma espontánea o no, es la variación de energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ). Esta variación mide el trabajo real y efectivo disponible para que una reacción efectúe una transformación bajo condiciones constantes de temperatura y presión [66]. Las variaciones de energía libre de Gibbs obtenidas para los materiales fueron negativas por lo tanto indican que estas reacciones pueden llevarse a cabo de forma espontánea.

En la figura 2.4 se observa el comportamiento de la  $K_{eq}$  de los materiales propuestos en este proyecto. En este gráfico se determina que la conversión de reactivos a productos es alta a bajas temperaturas y va disminuyendo conforme esta incrementa. Por lo tanto, existe la posibilidad de desarrollar la experimentación a temperatura ambiente con un alto grado de conversión de reactivo.



**Figura 2.4** Comportamiento de la constante de equilibrio  $K_{eq}$  vs temperatura en las reacciones del ZnO, Al y Cu con el ácido sulfhídrico.

Reacción química presente en la adsorción del  $H_2S$  en óxido de zinc [29].



$$\Delta H^{\circ}_R = -117.82 \text{ kJ/mol} \quad \Delta G^{\circ}_R = -344.14 \text{ kJ/mol}$$

Reacción química presente en la adsorción del H<sub>2</sub>S en aluminio [40].



$$\Delta H^{\circ}_R = -586.99 \text{ kJ/mol} \quad \Delta G^{\circ}_R = -353.13 \text{ kJ/mol}$$

Reacción química presente en la adsorción del H<sub>2</sub>S en el cobre [39].



$$\Delta H^{\circ}_R = -35.49 \text{ kJ/mol} \quad \Delta G^{\circ}_R = -3.72 \text{ kJ/mol}$$

### 2.7.1 Factores que influyen en la remoción de H<sub>2</sub>S.

La remoción de H<sub>2</sub>S se encuentra influenciada por los siguientes factores:

- El contenido de H<sub>2</sub>O: la presencia de agua en el gas por condensación y arrastre intensifica el fenómeno de corrosión en las líneas de transporte [46].
- El contenido de CO<sub>2</sub>: la presencia de CO<sub>2</sub> en el gas a tratar influye en la remoción de H<sub>2</sub>S, ya que existe una competencia de interacciones del CO<sub>2</sub> y del H<sub>2</sub>S, si el secuestrante presenta afinidad por ambos compuestos [92].
- Temperatura: bajas temperaturas disminuyen la velocidad de la reacción de remoción de H<sub>2</sub>S, afectando la eficiencia del sistema [93].
- Variaciones en la velocidad de flujo: la remoción de H<sub>2</sub>S disminuye cuando la velocidad del gas es reducida, ya que existe una menor turbulencia y, por lo tanto, desmejora la transferencia de masa [94].

# CAPÍTULO 3

## METODOLOGÍA

En este capítulo se describen las diferentes metodologías, materiales y dispositivos implementados para la síntesis, caracterización y evaluación de óxido de zinc, aluminio y cobre, que fueron los materiales seleccionados para su implementación como filtros de adsorción del ácido sulfhídrico que se encuentra en el biogás.

### 3.1 PREPARACIÓN DE MATERIALES.

Para la síntesis del ZnO se emplearon diferentes técnicas de obtención de este material, todas las soluciones preparadas utilizaron como precursor nitrato de zinc hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

#### 3.1.1 Síntesis de ZnO (Ruta 1).

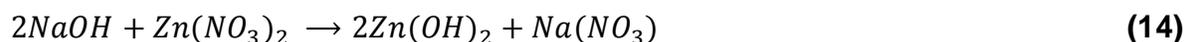
El primer material, que de ahora en adelante se denominara Z1, se obtuvo por la técnica de precipitación química. En este proceso se realizó una mezcla estequiometría de soluciones. En la primera solución, se preparó nitrato de zinc hexahidratado (*Fermont, 99-101 % pureza*) con agua destilada a 0.6 M. En la

segunda solución, se mezcló hidróxido de sodio (NaOH) con agua destilada a 1.1 M. Se realiza la mezcla de ambas soluciones. La temperatura se mantuvo constante a 73 °C por 90 min con agitación constante. Después de la precipitación, se dejó reposar la solución por un periodo de 23 h. Posteriormente el precipitado se filtró y se lavó con agua destilada 4 veces y se colocó en un secador por 24 h a 100 °C para eliminar el exceso de agua [4]. En la Tabla 3.1 se muestran los precursores utilizados para la síntesis del Z1.

**Tabla 3.1** Precursores utilizados en la síntesis de Z1.

PRECURSOR	MARCA	PUREZA
Nitrato de zinc hexahidratado	<i>Fermont</i>	99-101 %
Hidróxido de sodio	<i>Fermont</i>	98.6 %

A continuación se muestran las ecuaciones de las reacciones químicas que se presentaron en esta etapa [15]:



Las ecuaciones anteriores indican que por la disociación del nitrato de zinc y el hidróxido de sodio, ocurre la formación de nitrato de sodio e hidróxido de zinc. Posteriormente, se lleva a cabo la precipitación del catión zinc,  $Zn^{2+}$  para reaccionar con moléculas de hidróxido de sodio y producir moléculas de ZnO [15].

### 3.1.2 Síntesis de ZnO (Ruta 2).

Para la obtención del segundo material, denominado Z2, que también se obtuvo por la técnica de precipitación química, se realizó una mezcla de soluciones preparadas con agua destilada. La primera solución fue preparada con nitrato de zinc

hexahidratado a 0.1 M. La segunda solución de hexametilentetramina a 0.06 M y polietilenglicol en una concentración de 10 % en peso. La precipitación se realizó a temperatura constante de 90 °C por 3 h con agitación constante. Se dejó reposar por 24 h y posteriormente el precipitado se filtró y se lavó con agua destilada 6 veces y se colocó en un secador por 24 h a 100 °C para eliminar el exceso de agua. Finalmente el material se calcinó a 360 °C por 30 min [95]. En la Tabla 3.2 se muestran los precursores utilizados para la síntesis del Z2.

**Tabla 3.2** Precursores utilizados en la síntesis de Z2.

PRECURSOR	MARCA	CONCENTRACIÓN
Nitrato de zinc hexahidratado	<i>Fermont</i>	99-101 %
Hexametilentetramina	<i>Sigma-Aldrich</i>	99 %
Polietilenglicol	<i>Sigma-Aldrich</i>	Mn 400

Las ecuaciones de las reacciones químicas se presentan de la siguiente [95]:



A partir de las siguientes ecuaciones, se demuestra que el HMT se somete a etapas de hidrólisis para generar especies de OH<sup>-</sup> que potencialmente reacciona con Zn<sup>2+</sup>. Una molécula de HMT reacciona con dos cationes de Zn<sup>2+</sup> y produce dos moléculas de ZnO [96].

### 3.1.3 Aluminio.

El aluminio implementado en las evaluaciones fue aluminio grado reactivo (*Fermont*, 99.6 % de pureza), La presentación del reactivo es el gránulos por lo consiguiente

se realizó la preparación de las muestras en polvo. Para la obtención del polvo de aluminio se limaron los gránulos del reactivo.

#### **3.1.4 Cobre.**

El cobre utilizado en este proyecto fue un cobre grado reactivo (*Fermont, 99 % de pureza*) en su presentación en polvo.

### **3.2 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.**

Las técnicas de caracterización que se emplearon para los materiales sintetizados y reactivos utilizados en este proyecto de describen a continuación.

#### **3.2.1 Difracción de rayos X (XRD).**

Los patrones de difracción de los materiales sintetizados y reactivos antes y después de la evaluación, se realizaron en un equipo Rigaku Ultima IV equipado con un ánodo de cobre el cual emite una radiación  $K\alpha$  de 1.5408 Å, acoplado a goniómetro de geometría Bragg-Brentano, el cual tiene un intervalo de medición de  $2\theta = -3^\circ$  a  $162^\circ$  (máximo). El barrido se realizó desde  $2\theta$  de  $10^\circ$  hasta  $100^\circ$ . Los patrones de difracción se identificaron utilizando los archivos PDF (Power Diffraction Data) de la base de datos del equipo.

En todos los análisis, las muestras fueron molidas para evitar efectos de textura en las mediciones. Para realizar la preparación de la muestra, primero se obtuvo polvo fino utilizando el mortero de ágata. Posteriormente, el polvo fue depositado en el portamuestras para polvos, el cual fue colocado en el equipo de difracción para su análisis.

En la Tabla 3.3, se presentan las condiciones a las que se llevaron a cabo las experimentaciones en el difractor.

**Tabla 3.3** Condiciones de medición en el difractor.

Modo de operación	Slit	Divergencia de slit	Límite de altura de slit	Filtro K-beta	Monocromador	kV	mA	Tamaño de paso
Modo de enfoque geometría Bragg-Brentano	BB	(2/3)°	10 mm	Si	No	40	44	2°/min

Los patrones de difracción se identificaron utilizando el software del PDXL 2.0.3.0 Rigaku Corporation.

Para la obtención del tamaño de cristal mediante XRD, se obtuvieron los datos utilizando el software PDXL 2.0.3.0. Este software aplica ajustes matemáticos permitiendo obtener datos de tamaño de cristal utilizando dos diferentes métodos: de Halder-Wadner y el método de Hall.

También se obtuvo el tamaño de cristal empleando la ecuación de Scherrer [97], para lo cual se utilizó un estándar de Si 640-C (NIST) para corregir el ancho instrumental.

Las muestras expuestas a ácido sulfhídrico también fueron analizadas por esta técnica de caracterización.

Los análisis de XRD se realizaron en el Laboratorio de XRD del Centro de investigación y desarrollo tecnológico en energías renovables (CIDTER), UNICACH.

### 3.2.2 Dispersión dinámica de luz (DLS).

Para obtener tamaño de partícula se utilizó la técnica de dispersión dinámica de luz. Dicha técnica permite conocer la distribución de tamaños de partículas en suspensión por medio de su movimiento browniano de las partículas.

El equipo utilizado fue Micromeritics NanoPlus DLS/ELS, este equipo mide un intervalo de tamaño de partículas de 0.1 nm a 12.3  $\mu\text{m}$ . La fuente que utiliza es un diodo láser dual con una potencia de 70 mW y 30 mW y cuenta con un intervalo de temperatura de análisis de 5 a 90  $^{\circ}\text{C}$ . El equipo en el cual se analizaron las muestras está formado por un láser monocromático que utiliza una fuente de luz con una longitud de onda de 660 nm.

Para realizar la preparación de las muestras a analizar por la técnica de DLS se colocó en un portamuestras alcohol isopropílico para disolver el material a estudiar. A continuación, se deposita una pequeña cantidad del material a analizar con el fin de lograr una solución coloide que permitan el paso de la luz láser. El portamuestras es colocado dentro del equipo para realizar el análisis.

Esta técnica se realizó en el Laboratorio de caracterización de materiales del CIDTER, UNICACH.

### **3.2.3 Espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda (WDXRF).**

Esta técnica de caracterización se aplica para determinar el contenido y la composición elemental de las muestras a analizar.

Para este análisis se utilizó un equipo Rigaku Supermini 200. Este equipo cuenta con un generador de rayos X de 50 kV y 4 mA, tubo de rayos X con ánodo de Pd y detectores para elementos ligeros (contador de flujo de gas) y para elementos pesados (contador de centelleo).

Para realizar este análisis, el equipo debe contar con las siguientes condiciones: vacío de 3.5 Pa, temperatura de 35.5  $^{\circ}\text{C}$ , flujo de gas (10 % metano balance argón) de 24.7 ml/min, un voltaje de 50 kV y corriente de 4 mA. Este equipo tiene la capacidad de analizar materiales sólidos, líquidos, aleaciones y películas delgadas, por lo cual, se utilizan diferentes métodos para la preparación de muestras.

Para preparar las muestras analizadas por la técnica de WDXRF, con ayuda del mortero se pulveriza el material hasta obtener un polvo fino. El polvo obtenido es colocado en el portamuestras elegido para el análisis, en este caso para cantidades pequeñas. El portamuestras se cubre con una película de *Mylar* de 6 mm de espesor y posteriormente es colocado en el soporte de muestras junto con el sujetador de muestras. El conjunto se introduce al equipo de medición para analizarlo.

Esta técnica de caracterización fue utilizada en las muestras después de evaluar su capacidad de adsorción de ácido sulfhídrico.

El análisis se realizó en el Laboratorio de Caracterización de materiales del CIDTER, UNICACH.

### **3.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).**

La microscopia electrónica de barrido, es una técnica de visualización y análisis de las características microestructurales de muestras sólidas, permite determinar el tamaño, la distribución de tamaño y forma de las partículas.

Este análisis se llevó a cabo utilizando un microscopio de emisión de barrido de emisión de campo JSM-7401F de filamento de tungsteno. Este microscopio cuenta con modo alto vacío y con una resolución de 3.5 nm. El cañón de emisión de campo en frío es de 30 kV y la resolución de 1.0 nm (15 kV) y 1.5 nm (1.0 kV). Además tiene un voltaje de acelerador 0.1 a 30 kV, detectores de electrones secundarios y retractables de retrodispersores.

Dicha técnica se realizó en el Laboratorio Nacional de Nanotecnología, Chihuahua.

### 3.2.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

El equipo utilizado para el desarrollo de esta técnica fue el microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo JEM-2200FS, dicho equipo cuenta con cañón de emisión de campo de  $200\text{ kV}$ . Además tiene una resolución punto a punto:  $0.19\text{ nm}$  en modo TEM y resolución punto a punto:  $0.10\text{ nm}$  en modo STEM. Cuenta también con corrector de aberración esférica en STEM, filtro de energía tipo Omega y sistema EDS Inca y cámara UltraScan 2k x 2k.

La caracterización se realizó en el Laboratorio Nacional de Nanotecnología, Chihuahua.

### 3.3 EVALUACIÓN DE ADSORCIÓN DE ÁCIDO SULFÚDRICO.

Para la caracterización de los gases usados en la evaluación de materiales, se utilizó un equipo de medición y detección de gases *Multitec 540*, el cual funciona con sensores infrarrojos selectivos para metano y dióxido de carbono ( $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$ ) y sensores electroquímicos de larga vida útil para oxígeno y gases tóxicos ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2\text{S}$ ).

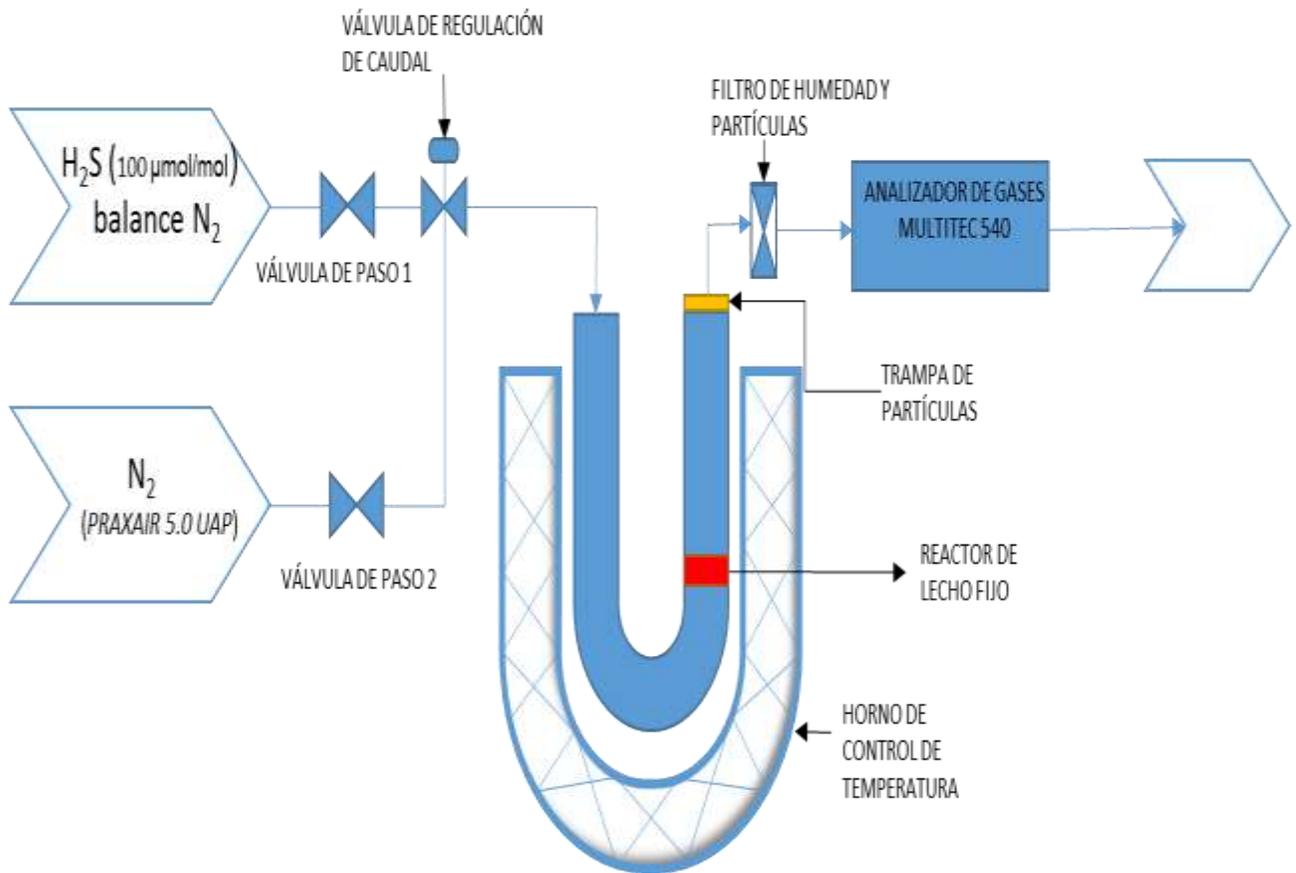
Las evaluaciones se realizaron colocando  $100\text{ mg}$  de los materiales en el reactor utilizando como base la lana de cuarzo, después se realizó un tratamiento térmico de  $380\text{ °C}$  por  $30\text{ min}$  para eliminar impurezas.

En el sistema de evaluación se utilizaron diversos elementos que se describen a continuación: la mezcla de gases utilizada para la evaluación fue ácido sulfhídrico balance nitrógeno (*Praxair*,  $100\text{ }\mu\text{mol/mol}$  de  $\text{H}_2\text{S}$ ), regulador para altas presiones y gases corrosivos.

Se utilizó una válvula de regulación de bajo caudal de acero inoxidable. La presión a la salida del tanque fue  $8\text{ psig}$  con un caudal de  $0.29\text{ l min}^{-1}$ . Las uniones utilizadas fueron de acero inoxidable y las mangueras empleadas en el reactor de poliuretano.

La temperatura del reactor se mantiene utilizando un equipo Micromeritics Flowprep a 30 °C. El reactor de lecho fijo en forma de U empleado para las evaluaciones, tiene una relación  $l/\varnothing$  (longitud/diámetro) = 30. Se utilizó un analizador de gases Multitec 540 con intervalo de medición 0-2000 ppmv de H<sub>2</sub>S.

En la figura 3.1 se presenta el diagrama del sistema implementado para la evaluación. Este sistema inicia con la entrada de H<sub>2</sub>S al circuito. El gas pasa por el reactor de vidrio y entra en contacto con el material a evaluar. Posteriormente sale del reactor para pasar por dos filtros y entra al analizador de gases para evaluar la concentración de salida del gas.



**Figura 3.1** Sistema implementado en la evaluación de materiales expuestos al H<sub>2</sub>S.

### 3.3.1 Pruebas de desorción.

La desorción es el proceso inverso a la adsorción, es decir, la liberación de moléculas de un gas atrapado en una superficie sólida. En este proceso, el gas que se pretende liberar es arrastrado por un gas inerte quedando eliminado del sólido [98].

En este proyecto se llevan a cabo pruebas de desorción en los materiales estudiados para comprobar si se está llevando a cabo una quimisorción o una fisisorción y buscar la posibilidad de reutilizar el material expuesto al ácido.

El circuito de evaluación utilizado en la figura 3.1 fue el mismo que se implementó en estas pruebas cerrando la válvula de paso 1.

Para realizar las pruebas de desorción, se siguió el siguiente procedimiento:

1. La preparación del material para su exposición al ácido sulfhídrico, pesando  $100\text{ mg}$  de Z1 (material que presentó un mejor comportamiento para la eliminación del  $\text{H}_2\text{S}$ ).
2. El material, fue sometido a un tratamiento térmico de  $380\text{ }^\circ\text{C}$  por  $30\text{ min}$  para remover impurezas.
3. Se realizó la exposición del material al ácido por  $8\text{ minutos}$ , utilizando el circuito presentado en la figura 3.5. El gas implementado fue  $\text{N}_2$  (*Praxair 5.0 UAP*), este gas se hizo circular por el reactor con un caudal de  $0.29\text{ l min}^{-1}$  y una la presión de  $8\text{ psig}$ .
4. Se elevó gradualmente la temperatura con el Micromeritics Flowprep gradualmente hasta alcanzar los  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

# ***CAPÍTULO 4***

## ***RESULTADOS Y DISCUSIONES***

En este capítulo de tesis se presentan los resultados obtenidos en las diferentes etapas en las que se ha dividido este trabajo de investigación para lograr los objetivos planteados. Estas etapas corresponden a la síntesis de ZnO por precipitación química utilizando diferentes precursores, la caracterización de materiales (ZnO, Al y Cu) por técnicas tanto cualitativas como cuantitativas (XRD, DLS, WDXRF, SEM Y TEM). Por último, se incluye la evaluación de materiales para su aplicación en la remoción de ácido sulfhídrico que es el principal objetivo de este trabajo de investigación.

### **4.1 SÍNTESIS DE ZnO.**

En la Tabla 4.1 se presentan los resultados del rendimiento en las síntesis realizadas por precipitación química para materiales obtenidos (descritos en la sección 3.1.1 y 3.1.2 de este proyecto de investigación) Z1 y Z2. En los datos presentados se observa que en la síntesis del Z1 la cantidad de material obtenido fue mayor que la del Z2.

**Tabla 4.1** Óxidos de zinc obtenidos por precipitación química.

MATERIAL	CANTIDAD ESPERADA	CANTIDAD OBTENIDA	RENDIMIENTO DE SÍNTESIS
Z1	5 g	4.70 g	89.40 %
Z2	5 g	1.53 g	30.60 %

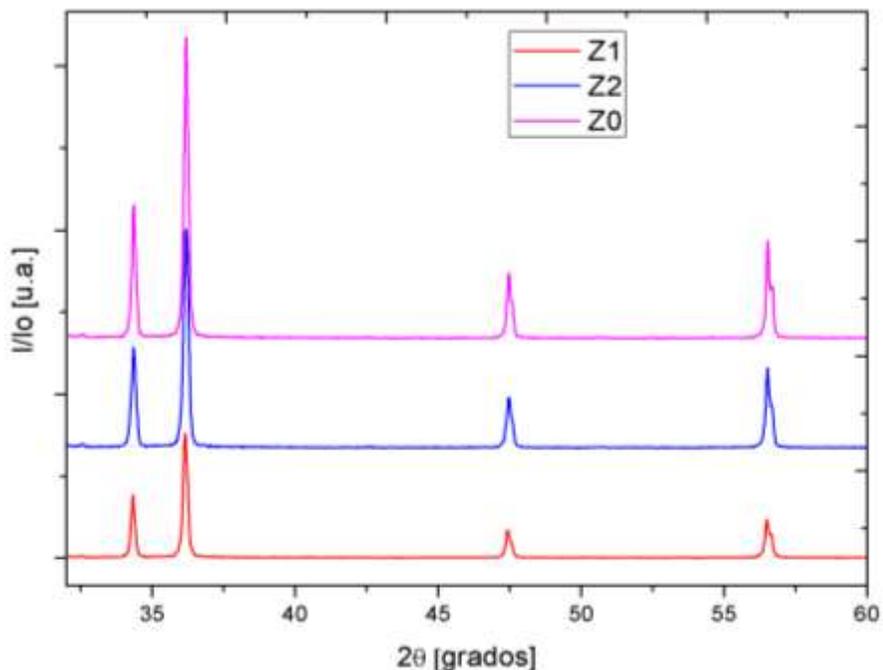
La síntesis en la que se utilizaron hidróxido de sodio y nitrato de zinc hexahidratado como precursores (Z1) tuvo un mayor rendimiento con un 89.40 %, mientras la síntesis con nitrato de zinc hexahidratado, hexametilentetramina y polietilenglicol tuvo un bajo rendimiento con un 30.60 %.

La variación entre las cantidades esperadas y las obtenidas realmente, pueden deberse a distintos factores. Por lo general, cuando las reacciones químicas se llevan a cabo en el ambiente, los reactivos no están presentes en las proporciones que indica la ecuación de la reacción. Otros factores que influyen en la obtención de menos material del esperado son: el reactivo empleado contiene impurezas de otros materiales, pérdida de producto o los reactivos participan en más reacciones además de la que se desea que suceda [99].

## 4.2 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES OBTENIDOS POR SÍNTESIS Y REACTIVOS.

### 4.2.1 Difracción de rayos X (XRD).

En la figura 4.1 se observan las difracciones obtenidas por XRD de los óxidos de zinc obtenidos por síntesis (Z1 y Z2) y el óxido de zinc grado reactivo (Z0). En estos patrones se observa una fase cristalina que corresponde al óxido de zinc, presenta en  $2\theta = 31.7^\circ$ ,  $34.34^\circ$  y  $36.18^\circ$  que coinciden con la estructura de la *zincita* (ICDD, PDF tarjeta No. 01-075-9742). En la reflexión *hkl* 100, 002 y 101. Los picos de difracción están presentes en los tres materiales analizados en los mismos ángulos, lo que indica la formación de una sola fase de cristales de óxido de zinc.

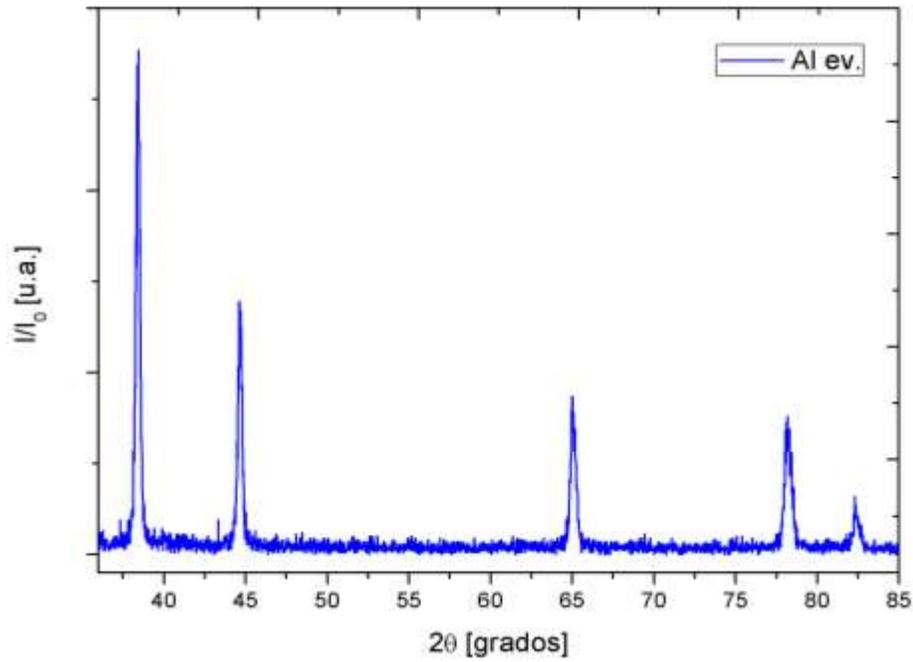


**Figura 4.1** Patrones de difracción de los óxidos de zinc (Z0, Z1 y Z2).

En los las difracciones obtenidas para Z1 y Z2 se puede observar que no existe la formación de otra fase. Los picos de difracción obtenidos son definidos y estrechos lo que indica que el producto tiene buena cristalinidad. No se detectaron picos de impurezas lo que señala que el producto es bastante puro.

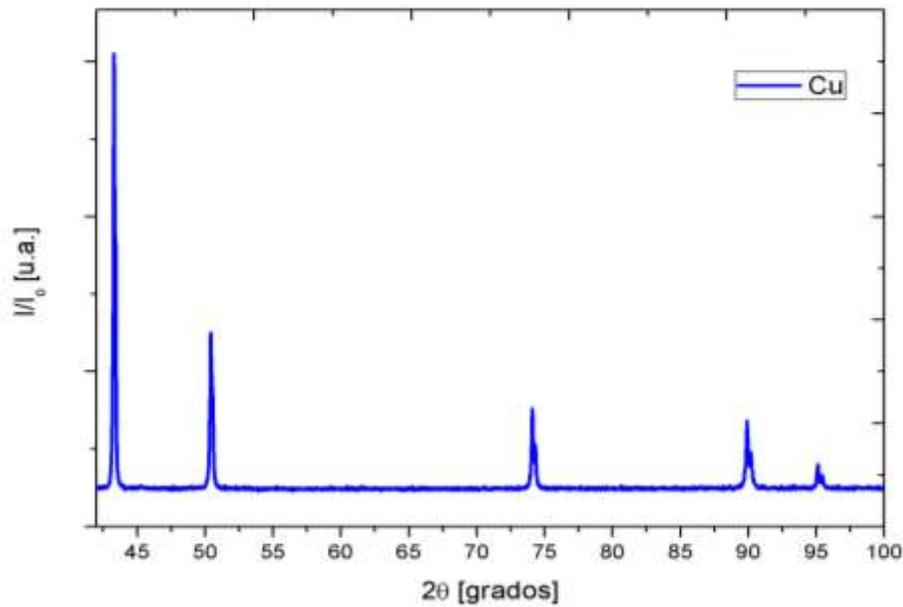
El incremento en la intensidad de Z0 y Z2, representan un mayor tamaño de cristal en estos material. En el caso del Z2, el material fue sometido a un tratamiento térmico en el proceso de síntesis, por lo cual existe un crecimiento en los cristales que lo conforman [9].

Para el aluminio se obtuvo el difractograma de la figura 4.2 en el cual se pueden observar los picos característicos del aluminio que se encuentran en  $2\theta = 38.46^\circ, 44.74^\circ$  y  $65.08^\circ$ , en la reflexión  $hkl$  111, 200 y 202 (ICDD, PDF tarjeta No. 00-001-1179).



**Figura 4.2** Patrón de difracción del aluminio (reactivo).

En la figura 4.3 se observa el patrón de difracción que se obtuvo para el Cu. Los picos máximos para el cobre se encuentran en  $2\theta = 43.28^\circ, 50.44^\circ$  y  $74.12^\circ$  en la reflexión  $hkl$  111, 200 y 202 (ICDD, PDF tarjeta No.00-001-1241).



**Figura 4.3** Patrón de difracción del cobre (reactivo).

En la Tabla 4.2 se presenta el tamaño de cristal obtenido por XRD utilizando tres métodos diferentes: Halder-Wagner, Hall y utilizando la ecuación de Scherrer.

**Tabla 4.2** *Tamaño de cristal obtenido por difracción de rayos X.*

MATERIAL	MÉTODO HALDER-WAGNER (nm)	MÉTODO HALL (nm)	ECUACIÓN DE SCHERRER (nm)
Z0	35.7	45.3	52.2
Z1	25.7	30.3	37.8
Z2	58.1	58.4	47.9
Al	36.8	59.4	54.8
Cu	65.8	82.4	48.1

La variación que existe entre estos tres métodos se debe a que los primeros dos son ajustes matemáticos que realiza el software sin quitar la contribución que el instrumento de medición realiza al ancho de la altura media del pico de difracción. Al usar la ecuación de Scherrer, se elimina esta aportación obteniendo un dato más exacto del tamaño de cristal.

En la Tabla 4.2 se puede observar que en cuanto a los óxidos, el Z1 tiene menor tamaño de cristal y es el Z2 el de mayor tamaño. Esta información fundamenta lo obtenido en los difractogramas y explica la variación de intensidad en los picos. De los cinco materiales evaluados, es el Cu el que tiene un mayor tamaño de cristal.

#### **4.2.2 Espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda (WDXRF).**

Para conocer la composición química de los materiales aplicados en las evaluaciones se realizó el análisis cualitativo y cuantitativo mediante espectroscopia de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda (WDXRF).

A continuación se presentan las tablas de los resultados obtenidos en las diferentes muestras analizadas.

La Tabla 4.3 presenta los datos de la muestra de Z0 en los cuales se establece que el material tiene 99.77 % en masa de ZnO, lo que indica un alto porcentaje de pureza. Además este material también contiene trazas de Si, K y Fe.

**Tabla 4.3** Resultados del análisis de WDXRF realizado a la muestra Z0.

COMPONENTE	RESULTADOS (% EN MASA)
Si	0.0331
K	0.1783
Fe	0.0146
ZnO	99.7740
Total	100

En la Tabla 4.4 se presentan los datos de la composición química obtenidos por WDXRF para la muestra Z1. En el óxido de zinc que se obtuvo en el síntesis 1, se tiene un 98.28 % en masa de ZnO, trazas de otros materiales y Sn en un 1.54 % en masa.

La presencia de estaño en el Z1 puede deberse a la contaminación de las muestras al realizar la síntesis de este material.

**Tabla 4.4** Resultados del análisis de WDXRF realizado a la muestra Z1.

COMPONENTE	RESULTADOS (% EN MASA)
Si	0.0359
P	0.0065
K	0.0941
Fe	0.0306
ZnO	98.2892
Sn	1.5437
Total	100

En la tabla 4.5 se establecen los resultados de la muestra Z2 analizada por la misma técnica. En dichos resultados se determina que el óxido de zinc presente en la

muestra tiene un porcentaje en masa de 98.82 %, lo que representa una cifra mayor comparada con la que se encuentra en el Z1, además las trazas presentes en este material solo son de silicio y potasio.

**Tabla 4.5** Resultados del análisis de WDXRF realizado a la muestra Z2.

<b>COMPONENTE</b>	<b>RESULTADOS (% EN MASA)</b>
Si	0.1308
K	0.0455
ZnO	99.8236
Total	100

De los tres óxidos analizados es el Z2 el que presenta la mayor pureza con un 99.82 % en masa.

En la tabla 4.6 se presentan los datos del análisis de la muestra de aluminio metálico. En esta análisis, la cantidad de Al puro en la muestra es menor a la que se indica en las especificaciones del reactivo utilizado, lo que representa una baja calidad de este. Además se detecta la presencia de una gran cantidad de estaño y plata, por lo que puede verse afectada la reacción esperada de este material con el ácido sulfhídrico.

**Tabla 4.6** Resultados del análisis de WDXRF realizado a la muestra de aluminio metálico grado reactivo.

<b>COMPONENTE</b>	<b>RESULTADOS (% EN MASA)</b>
Al	39.1011
Si	0.0490
Fe	1.0490
Cu	0.6266
Zn	1.2688
Ag	10.8839
Sn	47.0172
Total	100

Se determina con los datos presentados en la Tabla 4.7 que la muestra de cobre grado reactivo tiene una pureza de 95.76 % y presenta también una cantidad importante de rodio, lo cual indica una contaminación en el reactivo.

**Tabla 4.7** Resultados del análisis de WDXRF realizado a la muestra de cobre metálico grado reactivo.

COMPONENTE	RESULTADOS (% EN MASA)
Si	0.0801
P	0.0131
Cl	0.0037
K	0.0621
Cu	95.7619
Rh	4.0792
Total	100

En la tabla 4.8 se presentan los resultados del análisis realizado a la muestra de óxido de cobre. Se obtuvo 99.71 % de óxido de cobre presente en la muestra.

**Tabla 4.8** Resultados del análisis de WDXRF realizado a la muestra de CuO.

COMPONENTE	RESULTADOS (% EN MASA)
Al	0.0220
Si	0.0643
S	0.0024
Cl	0.0074
K	0.0778
Ca	0.0578
Co	0.0512
CuO	99.7171
Total	100

Con los resultados obtenidos en las tablas anteriores se determina que de los óxidos de zinc analizados, la muestra que presenta una mayor pureza es la Z2, además de ser la muestra que contiene menos elementos contaminantes. Además se detectó una cantidad importante de estaño en la muestra Z1 y la presencia de rodio en la muestra Z0.

El aluminio grado reactivo contiene una baja pureza y también se encontró estaño, lo cual puede deberse al proceso de obtención del polvo de aluminio. El cobre reactivo utilizado presentó una pureza considerable y la pureza del CuO fue alta aun contando con trazas de otros elementos.

#### 4.2.3 Dispersión dinámica de luz (DLS).

Para la obtención del tamaño de partícula, se utilizó la técnica de DLS. En la tabla 4.9 se expresan los resultados obtenidos. Los materiales analizados mediante esta técnica fueron Z0, Z1 y Z2.

**Tabla 4.9** *Tamaño de partícula obtenido por DLS.*

MATERIAL	TAMAÑO DE PARTÍCULA (nm)
Z0	661.5
Z1	1229.2
Z2	1020.5

El material que presenta mayor tamaño de partícula es el Z1 y el de menor es el reactivo.

En los materiales sintetizados por precipitación química (Z1 y Z2), el tamaño de las partículas, está influido por variables experimentales como la solubilidad del precipitado, la temperatura, la concentración de los reactivos y la velocidad con que se mezclan estos últimos [100].

La morfología, el tamaño y la microestructura de los materiales obtenidos por la ruta de síntesis de precipitación química (Z1 y Z2) se investigaron a detalle a través de las técnicas de microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión.

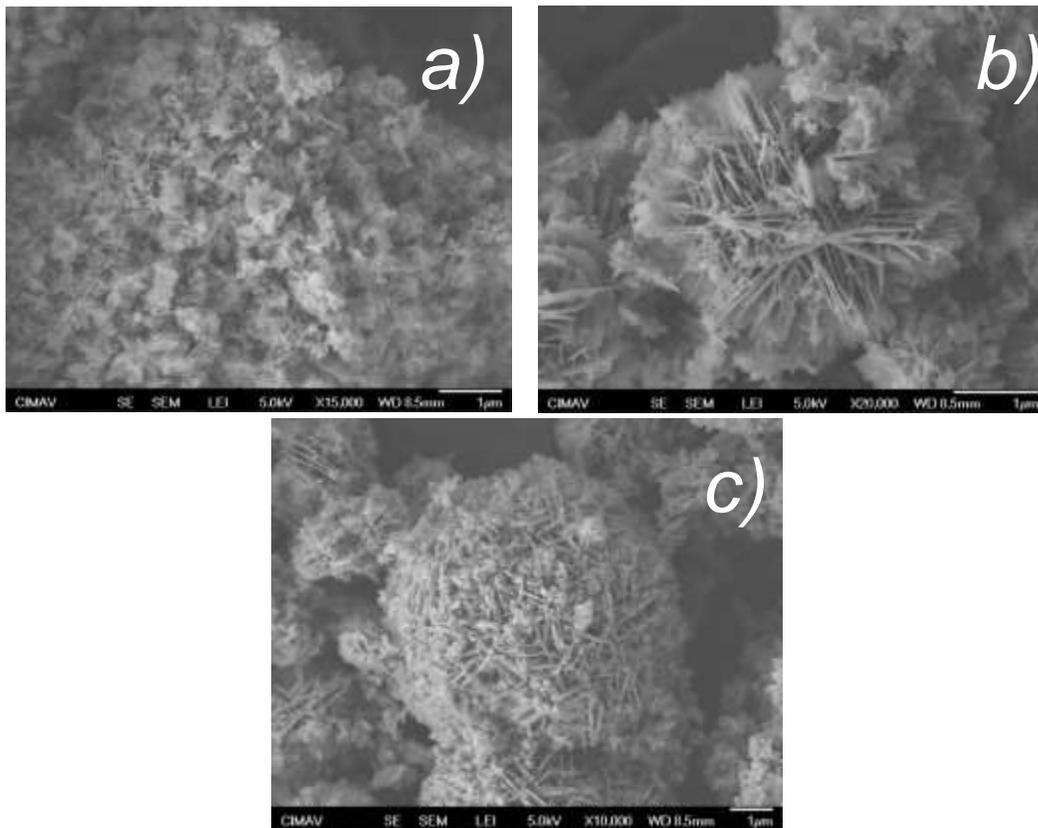
#### 4.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

- Óxido de zinc Z1

En la figura 4.4 se encuentran las imágenes del SEM que se obtuvieron para la muestra del Z1. En estas se observan diferentes aglomerados formados principalmente por microestructuras varillas afiladas y tipo hojuelas.

Las varillas presentan un tamaño aproximado de  $647 \text{ nm}$  de largo y un diámetro de  $27.47 \text{ nm}$ , las hojuelas presentan un diámetro aproximado de  $558 \text{ nm}$  y espesor de  $14.47 \text{ nm}$ .

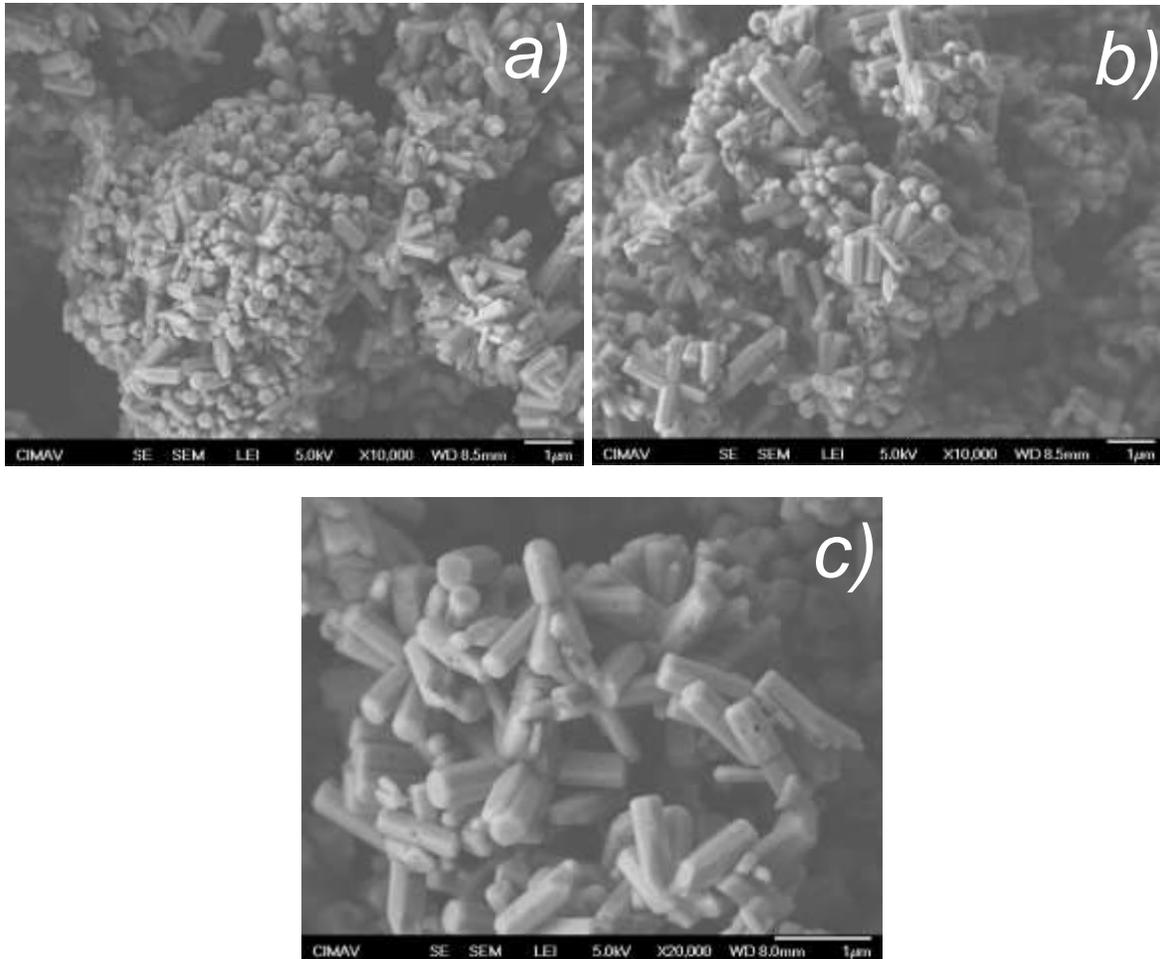
En las micrografías se observa que este material presenta estructuras compactas con porosidades lo cual, junto con una amplia área superficial que significa una mayor área de contacto con el gas, colaboran con la adsorción de las moléculas de ácido sulfhídrico [27].



**Figura 4.4** Micrografías de la muestra Z1 obtenidas por SEM. En la figura a) se observan aglomerados formados por microestructuras en forma de varillas afiladas y hojuelas, b) se detectan aglomerado de varillas afiladas mezcladas con hojuelas y en c) se aprecian microestructuras tipo hojuelas.

- Óxido de zinc Z2

Para el óxido de zinc Z2, se obtuvieron microestructuras de barras hexagonales aglomeradas, que se pueden observar en la figura 4.5. Las varillas presentan un tamaño aproximado de  $623.52 \text{ nm}$  de largo y un diámetro de  $351.41 \text{ nm}$ . En la figura 4.5 c) se pueden observar poros de un diámetro aproximado de  $63.23 \text{ nm}$ .

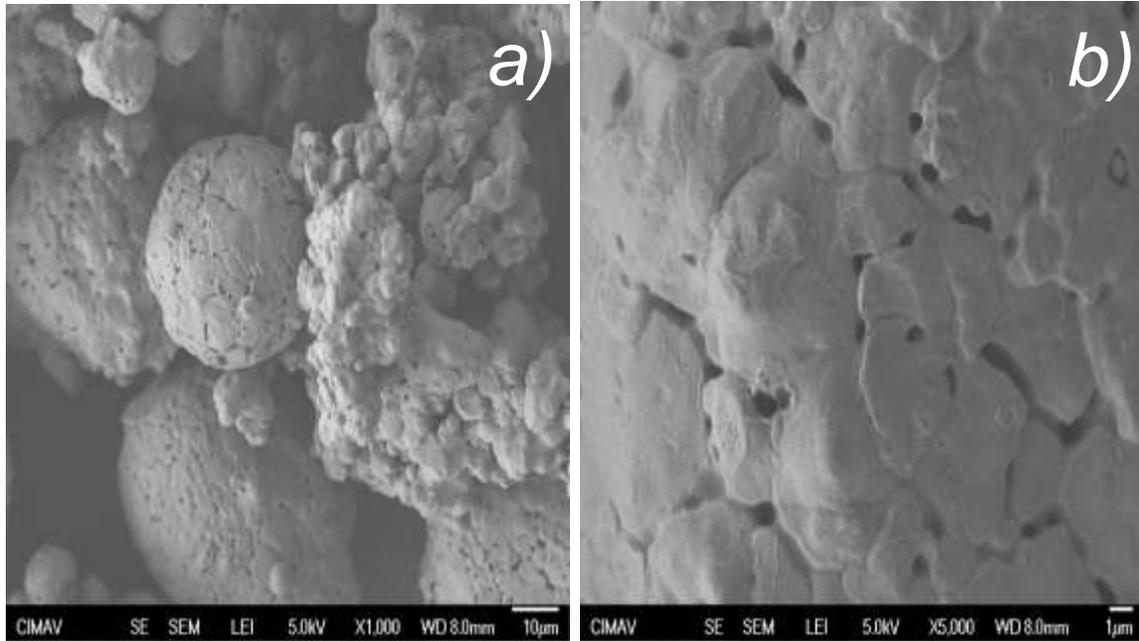


**Figura 4.5** Micrografías de la muestra ZnO Z2 obtenidas por SEM. En la figura a) se observan aglomerados de barras hexagonales, b) se pueden observar morfologías de varillas hexagonales que forman aglomerados y en c) se aprecian las varillas hexagonales con pequeños poros.

X.M. Liu et al. comprobaron que la presencia de PGE en la síntesis de óxido de zinc permite el crecimiento de morfologías hexagonales, como es el caso del Z2 [10].

- **Cobre.**

En la figura 4.6 se observan las micrográficas obtenidas del análisis del cobre. En dichas micrográficas se pueden observar macroestructuras de esferas con porosidades marcadas. Las esferas presentan un diámetro aproximado de  $35 \mu\text{m}$  y poros de  $680 \text{ nm}$  (figura 4.6 b).

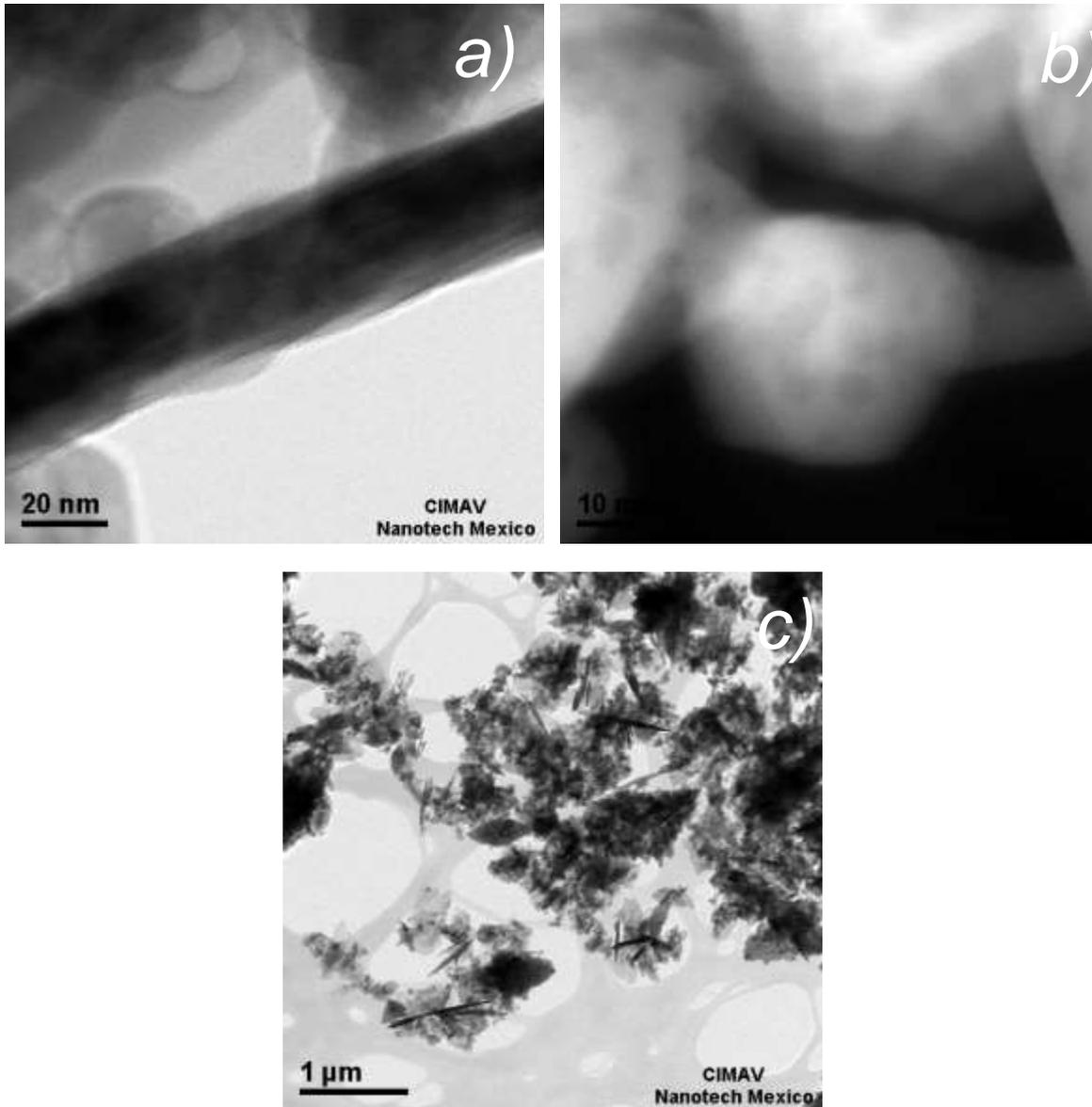


**Figura 4.6** Micrográficas de la muestra de Cu (reactivo) obtenidas por SEM. En la figura a) se observa la morfología de esferas aglomeradas de material y en b) se detecta la porosidad del material.

#### 4.2.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Se utilizó el TEM en el Z1 porque este fue el material elegido, por su comportamiento observado en las evaluaciones, como el indicado para ser utilizado en tratamientos de remoción de ácido sulfhídrico. La caracterización se realizó para confirmar los resultados obtenidos del SEM.

En la figura 4.8 a) se observa una morfología de varilla afilada y en la figura b) se ven aglomerados de morfologías tipo hojuelas con poros de diversos tamaños.

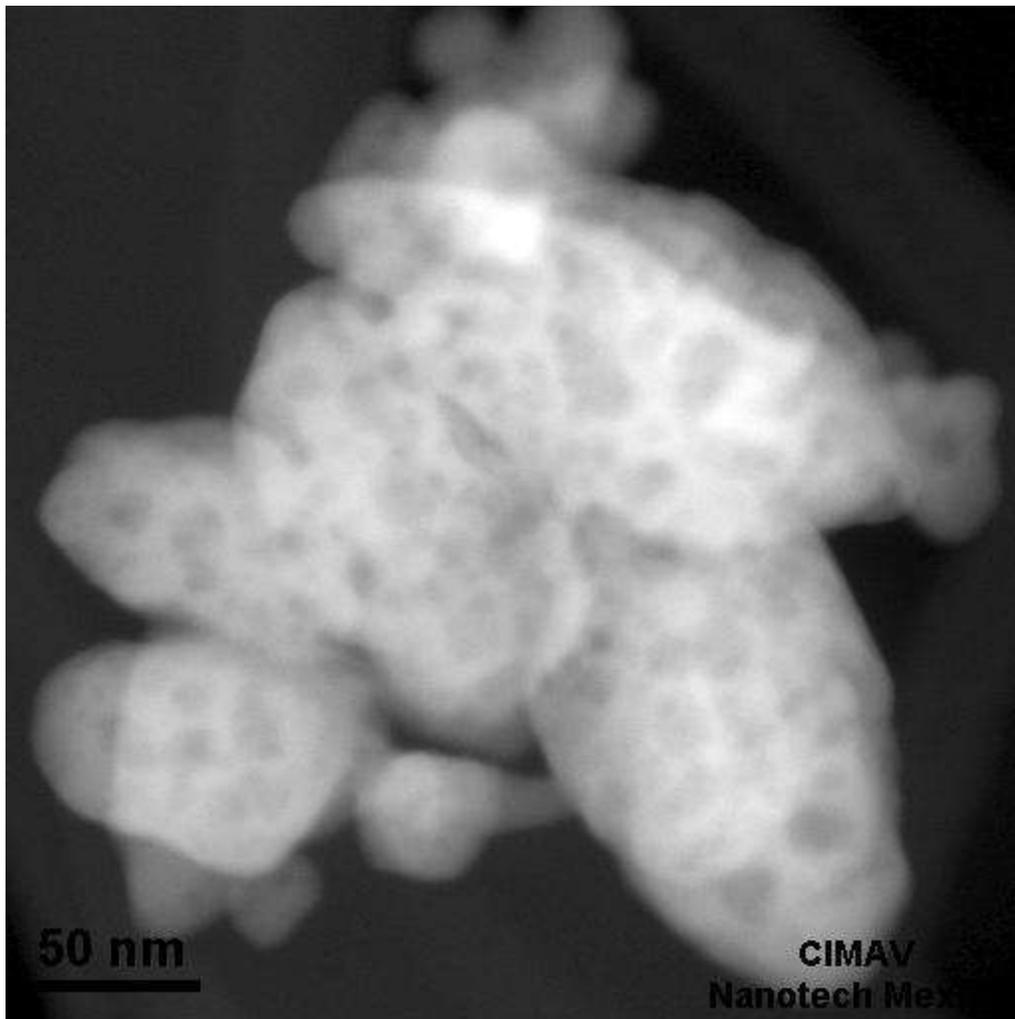


**Figura 4.7** Micrografías de la muestra Z1 obtenidas por TEM. En la figura a) se observa una morfología tipo varilla afilada, b) la morfología observada en esta imagen es tipo hojuelas porosas y en c) se observan aglomerados de microestructuras tipo hojuelas y varillas alargadas.

- **Análisis de la morfología del Z1.**

En la siguiente figura se observa la porosidad presente en el material, se determinó la presencia de diferentes tamaños de poro, que van desde los  $13\text{ nm}$  a los  $30\text{ nm}$  aproximadamente.

En un estudio el impacto que tiene la morfología de ZnO, se demostró que la morfología de varillas de ZnO es más eficaz en cuanto a la adsorción de ácido sulfhídrico que morfologías esféricas, y que este comportamiento puede ser el resultado de mayor área superficial de contacto con el gas [29].



**Figura 4.8** Micrografía de Z1 obtenida por TEM. Análisis de porosidad del material. En esta imagen se observa la porosidad presente en el material.

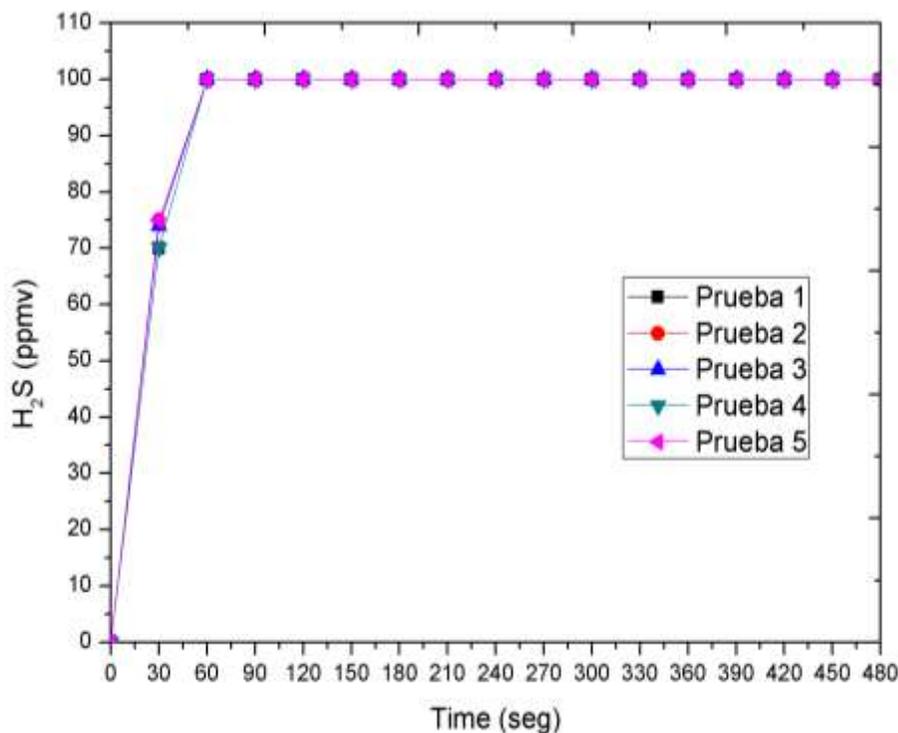
### 4.3 EVALUACIONES DE ADSORCIÓN DE ÁCIDO SULFHÍDRICO.

A continuación se presentan los gráficos obtenidos de las evaluaciones a las que fueron sometidos los materiales a estudiar. Dichas pruebas se realizaron a 30 °C. Se hizo pasar por el circuito una mezcla de gases conocida (*PRAXAIR, 100 ppm H<sub>2</sub>S balance N<sub>2</sub>*) a una presión de 8 psi y caudal de 0.29 l min<sup>-1</sup>. El tiempo establecido para llevar a cabo las pruebas fue de 480 segundos.

Los resultados en los gráficos de las muestras de óxido de zinc, son expresados con la siguiente nomenclatura Zx/W, donde Zx es el material utilizado (Z0, Z1 o Z2) y W se refiere al nombre de la muestra (01, 02, 03...).

#### 4.3.1 Prueba de detección de H<sub>2</sub>S con el reactor vacío.

Las primeras evaluaciones realizadas se llevaron a cabo con el reactor vacío obteniendo resultados expresados en el gráfico de la figura 4.9.



**Figura 4.9** Pruebas de detección de H<sub>2</sub>S con el reactor vacío.

Esta prueba se realizó para corroborar la calibración del analizador de gases *Multitec 540*, ya que se midió una concentración conocida y certificada.

Se observa que a los *30 segundos* el equipo detecta aproximadamente *75 ppmv* de ácido sulfhídrico. Al llegar a los *60 segundos* la concentración es de *100 ppmv*, es decir el equipo de medición se estabiliza a los *60 segundos* de iniciar la medición y a partir de ese momento ya detecta la concentración establecida para la experimentación.

Se observa en el gráfico de la figura 4.9 que el comportamiento de las dos experimentaciones realizadas son similares por lo tanto los resultados indica que el equipo de medición arroja datos confiables tanto en la concentración como en la reproducibilidad de resultados.

#### 4.3.2 Evaluaciones de adsorción de H<sub>2</sub>S del óxido de zinc grado reactivo Z0.

En la figura 4.10 se presentan los datos obtenidos para el óxido de zinc Z0. Este grafico no tiene el mismo comportamiento de una prueba a otra aun realizándolas con parámetros establecidos de temperatura de evaluación, presión y caudal del gas por lo que esto dificulta la reproducibilidad de los resultados.

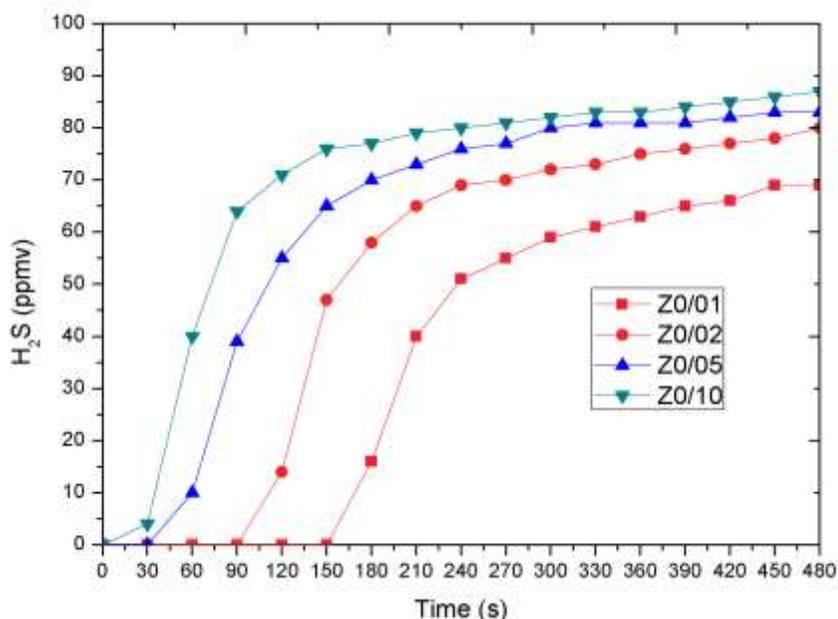


Figura 4.10 Evaluaciones de adsorción de H<sub>2</sub>S del óxido de zinc grado reactivo Z0.

En todas las muestras tomadas, a partir de los 240 segundos existe una variación gradual del incremento en la concentración de salida pero solo ocurre dentro de la misma prueba. Por ejemplo en la muestra Z0/01 la concentración de H<sub>2</sub>S incrementa 4 ppmv cada 30 seg.

Debido a que la muestra de Z0 no presenta una continuidad en los resultados y a pesar de que en ninguna de las cuatro pruebas realizadas se alcanza la concentración máxima de ácido sulfhídrico en el tiempo establecido, este material es descartado para ser implementado como filtro de H<sub>2</sub>S.

En la figura 4.11 se observa que la muestra Z0 expuesta a H<sub>2</sub>S presenta un leve cambio de coloración en el material sometido a la evaluación pasando de un polvo blanco a uno levemente amarillento. Lo anterior da indicios tangibles de que el material esta reaccionado con el ácido sulfhídrico.



**Figura 4.11** Apariencia de la muestra Z0: antes y después de la evaluación.

#### 4.3.3 Evaluaciones de adsorción de H<sub>2</sub>S del óxido de zinc Z1.

En la figura 4.12 se presenta el gráfico del comportamiento del óxido de zinc Z1 en su exposición al ácido sulfhídrico. En dicha figura se observa que a partir del inicio de la medición hasta a los 180 segundos la concentración de H<sub>2</sub>S es 0 en todas las

muestras realizadas. A partir de ese tiempo empieza a incrementar de una forma casi constante cada 30 segundos, al final del tiempo de exposición que fueron 480 segundos. La concentración final es aproximadamente 55 ppmv de ácido sulfhídrico, lo que significa una reducción en la concentración a la salida de 45 %.

Existe una variación mínima en el comportamiento de los experimentos realizados esto indica que la experimentación es reproducible.

Este material presentó una capacidad de retención del ácido sulfhídrico durante seis intervalos establecidos (30 segundos). Además al final del tiempo de exposición no se alcanzó la concentración máxima (100 ppmv) en ninguna de las 4 pruebas realizadas por lo tanto, el Z1 representa una alternativa viable para su aplicación como filtro de H<sub>2</sub>S.

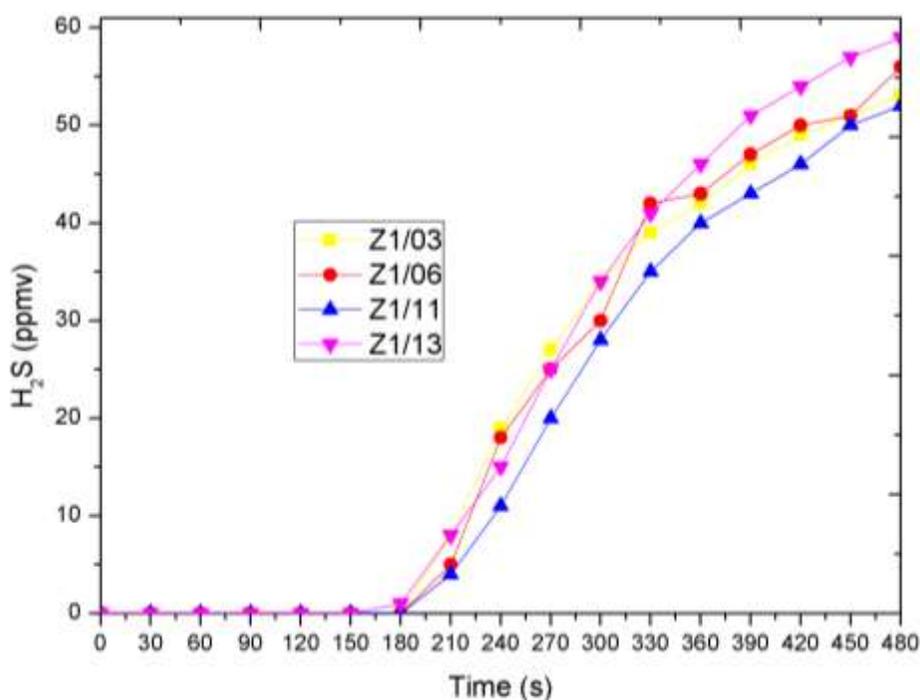


Figura 4.12 Evaluaciones de adsorción de H<sub>2</sub>S del óxido de zinc Z1.

En la figura 4.13 se puede observar el cambio de coloración en la muestra expuesta al ácido sulfhídrico. El material pasa de un color blanco a amarillo lo que representa una reacción del polvo de óxido de zinc al entrar en contacto con el H<sub>2</sub>S. El color amarillento puede ser un indicio de la formación de sulfuro de zinc.



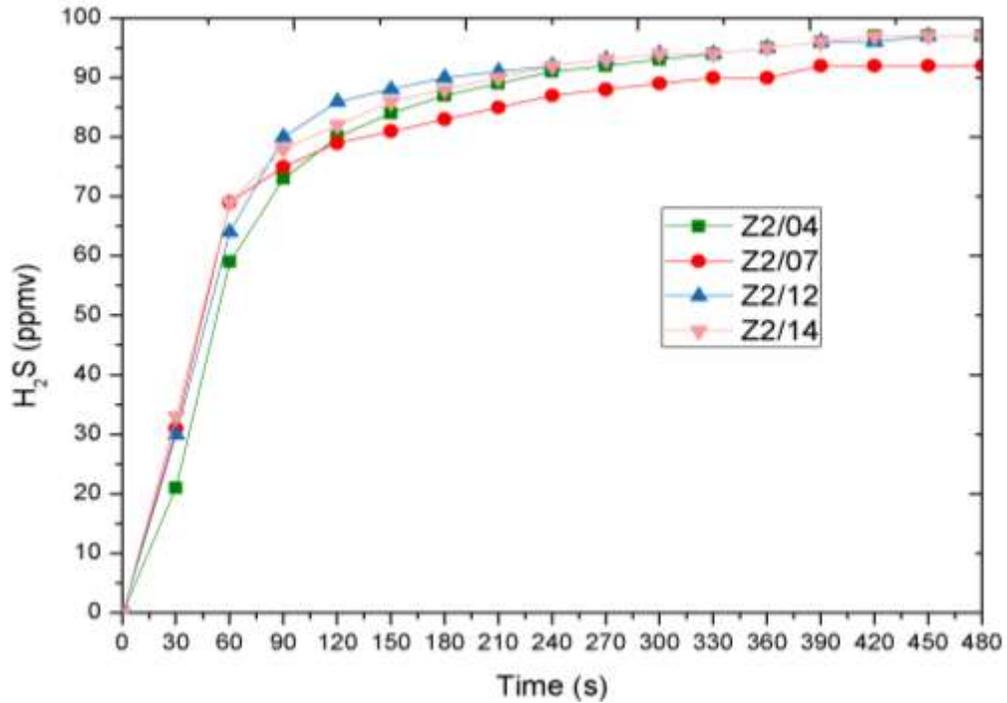
**Figura 4.13** Apariencia de la muestra Z1: antes y después de la evaluación.

#### 4.3.4 Evaluaciones de adsorción de $H_2S$ del óxido de zinc Z2.

En la figura 4.14 se observa el comportamiento obtenido para el óxido de zinc Z2. En dicho gráfico se observa que a los 30 segundos de iniciar la prueba, empieza a detectarse  $H_2S$ . Para los 60 segundos el salto de concentración es de aproximadamente 40 ppmv alcanzando en unas pruebas las 70 ppmv posterior a esta medición. Esto indica una retención del 30 % aproximadamente de la concentración de  $H_2S$  a los 60 segundos.

El incremento de la concentración es gradual. A los 90 segundos, se tiene una retención de entre 30-20 %. En el intervalo de 90 a 330 segundos la retención del ácido va disminuyendo de 20 % a 10 %. A los 330 segundos, la concentración de salida es de 90 ppmv aproximadamente y esta va incrementando 1 ppmv en cada intervalo de medición hasta alcanzar 95 ppmv a los 480 segundos.

El comportamiento es similar en las pruebas realizadas por lo que se garantiza la reproducibilidad de la experimentación.



**Figura 4.14** Evaluaciones de adsorción de  $H_2S$  del óxido de zinc Z2.

En la figura 4.15 se observan las muestras de Z2 antes y después de la exposición al  $H_2S$ . En dicha imagen se puede apreciar que la muestra presenta un cambio de color en el material que ha sido sometido a la evaluación, aunque el color es menos intenso comparado con el cambio de coloración que presento la muestra de Z1.



**Figura 4.15** Apariencia de la muestra Z2: antes y después de la evaluación.

En el caso de Z2 también presenta un cambio de color en el material que ha sido sometido a la evaluación, aunque el color es menos intenso.

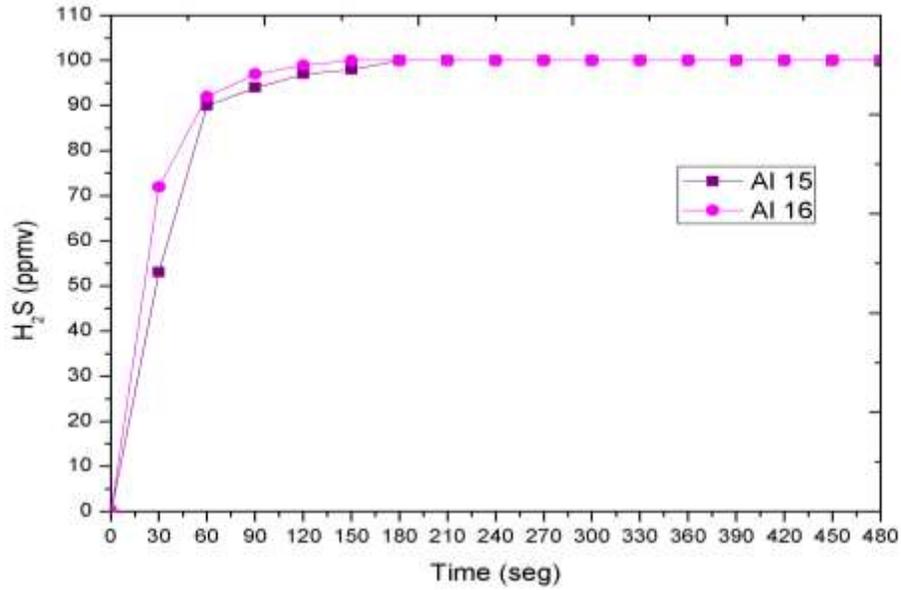
En las evaluaciones, el material que presenta una mayor capacidad de adsorción según el comportamiento obtenido en las evaluaciones es el Z1. Este material tiene un comportamiento similar en las pruebas, lo que indica la reproducibilidad de la experimentación. Tomando en cuenta que la detección del H<sub>2</sub>S empieza después de los 60 segundos, el Z1 adsorbe el 100 % durante 150 segundos.

El cambio en la coloración del Z1 es un indicio importante para indicar que este material está presentando una reacción al entrar en contacto con el ácido.

En el caso de Z2 y Z0, estos materiales también presentan una adsorción del ácido sulfhídrico. En el Z2 existe un incremento gradual en la presencia del ácido de aproximadamente 0.05 ppmv por segundo hasta alcanzar el 100 % de la concentración inicial al tiempo final de la exposición. El Z0 retiene aproximadamente 18.75 ppmv del ácido al final del tiempo de exposición, pero su comportamiento es variable entre una evaluación y otra.

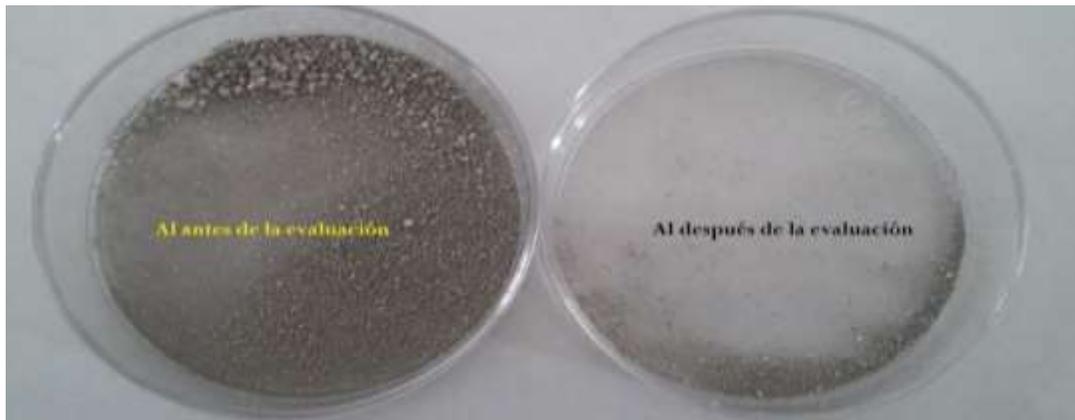
#### **4.3.5 Evaluaciones de adsorción de H<sub>2</sub>S del aluminio.**

En la figura 4.16 se observa el gráficos del comportamiento de las muestras aluminio grado reactivo expuesto al ácido sulfhídrico. Para el aluminio, a los 30 segundos se pueden observar de 55 a 70 ppmv de ácido sulfhídrico y a los 60 segundos de iniciar la medición ya se tienen 95 ppmv, lo que indica que este material no está reteniendo el ácido, por lo tanto se descarta como candidato para su uso como filtro de H<sub>2</sub>S.



**Figura 4.16** Evaluaciones de adsorción de H<sub>2</sub>S del aluminio grado reactivo.

En la figura 4.17 se observan las muestras de aluminio antes y después de la exposición al ácido sulfhídrico. En este material no se presenta ningún cambio en la coloración al ser expuesto al ácido sulfhídrico. Lo cual indica que no está reaccionando con dicho ácido.



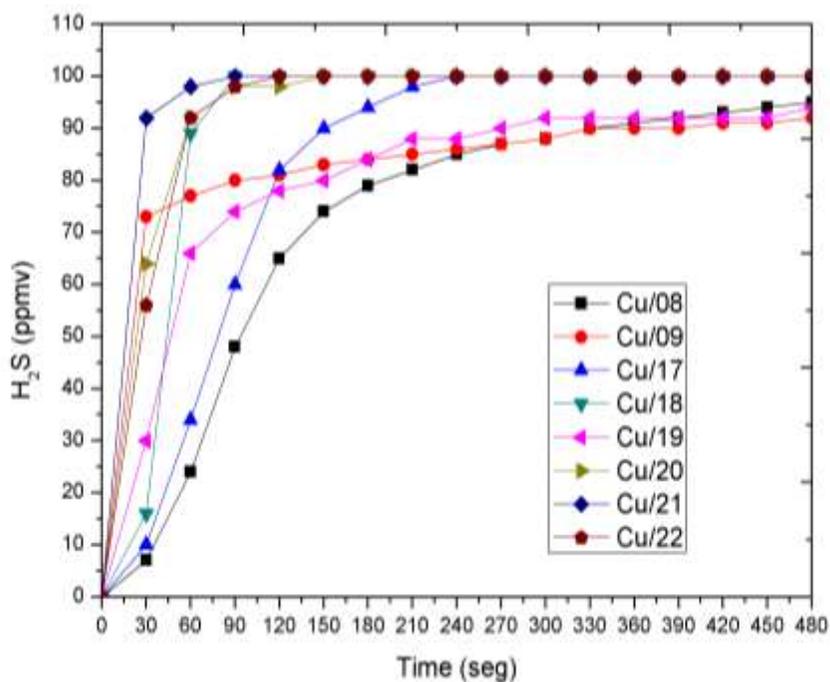
**Figura 4.17** Apariencia de la muestra de aluminio: antes y después de la evaluación.

#### 4.3.6 Evaluaciones de adsorción de H<sub>2</sub>S del cobre.

En la figura 4.18 se observa el gráfico del comportamiento de las muestras de cobre. En el caso del cobre el comportamiento de este material es contrastante. En unas evaluaciones se detectan menos de 10 ppmv de H<sub>2</sub>S en los primeros 30 segundos. Posteriormente la concentración va aumentando de forma gradual hasta el tiempo final de exposición y la concentración máxima que se alcanza a los 480 segundos es de 95 ppmv. En otras evaluaciones la concentración es de más de 90 ppmv al realizar la primera medición y a partir de los 90 seg se tiene 100 ppmv del ácido.

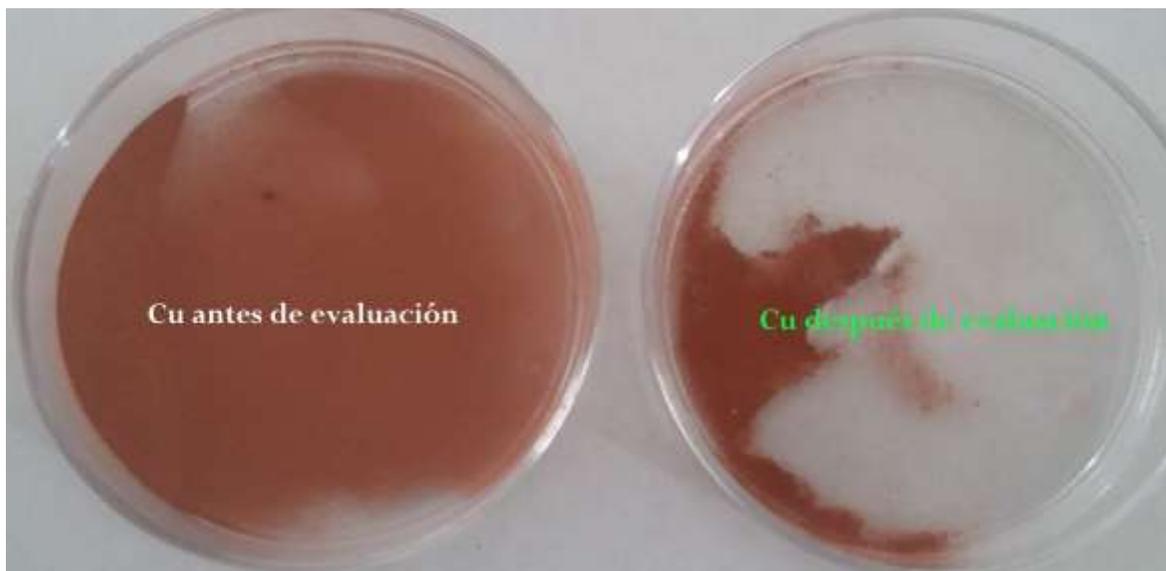
Debido a la variación de los datos arrojados en la experimentación fue necesario llevar a cabo más de cuatro evaluaciones que son las que se realizaron con los materiales anteriores para descartar un posible fallo del equipo de medición.

Al descartar el error de medición, se analizó la posibilidad de que este comportamiento irregular puede deberse a la variación de la concentración de Cu metálico con CuO en la muestra evaluada debido a la exposición al ambiente del cobre.



**Figura 4.18** Evaluaciones de adsorción de H<sub>2</sub>S del Cu grado reactivo.

En la figura 4.19 se observan las muestras de cobre antes y posterior a la exposición al  $H_2S$ . En esta figura se puede apreciar el cambio de coloración en la muestra evaluada, el material pasa de un color rojo opaco a un rojo intenso. Por lo tanto se puede deducir que existe una reacción en la interacción del ácido sulfhídrico con el cobre.



**Figura 4.19** Apariencia de la muestra de cobre: antes y después de la evaluación.

Para corroborar si el comportamiento irregular del cobre se debe a la presencia de óxido de cobre en las muestras se obtuvo  $CuO$  realizando un tratamiento térmico a  $300\text{ }^{\circ}C$  por *30 minutos* al cobre reactivo obteniendo un polvo negro que será caracterizado posteriormente para conocer su composición química.

#### **4.3.7 Evaluaciones de adsorción de $H_2S$ del óxido de cobre.**

Debido al comportamiento irregular del cobre en las evaluaciones realizadas y tomando en cuenta que cuando el cobre metálico es expuesto al oxígeno, este se oxida de forma natural a óxido de cobre [101], se analizaron muestras de óxido de cobre que se obtuvo mediante un tratamiento térmico. Este material se estudia para corroborar si el comportamiento del cobre metálico se debe a la variación de óxido de cobre al exponer el material al ambiente.

A continuación se presenta en la figura 4.20 el comportamiento del óxido de cobre. Este material presenta una concentración a los 30 segundos de 28 ppmv. Después incrementa hasta las 98 ppmv a los 210 segundos manteniéndose en esa concentración hasta los 270 segundos donde alcanza la concentración máxima de 100 ppmv. Este comportamiento se encuentra dentro de los intervalos que tuvo el cobre metálico.

La obtención de datos utilizando el CuO se realizó para encontrar evidencias que ayudaran a fundamentar que la presencia de óxido de cobre en las muestras de cobre metálico, representaba un factor que influyera en la adsorción de ácido sulfhídrico. Por lo tanto se llevó al extremo la concentración de este óxido en la muestra.

Los valores arrojados por dichas pruebas no permiten concluir dicha hipótesis ya que son valores intermedios comparados con los obtenidos por las muestras de cobre metálico.

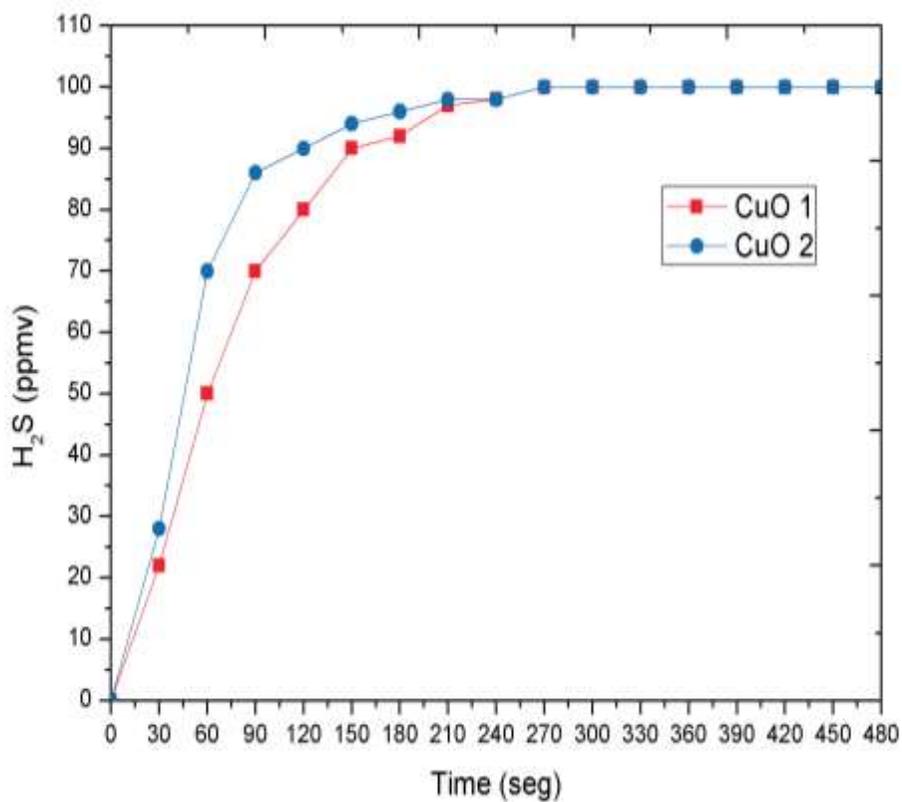
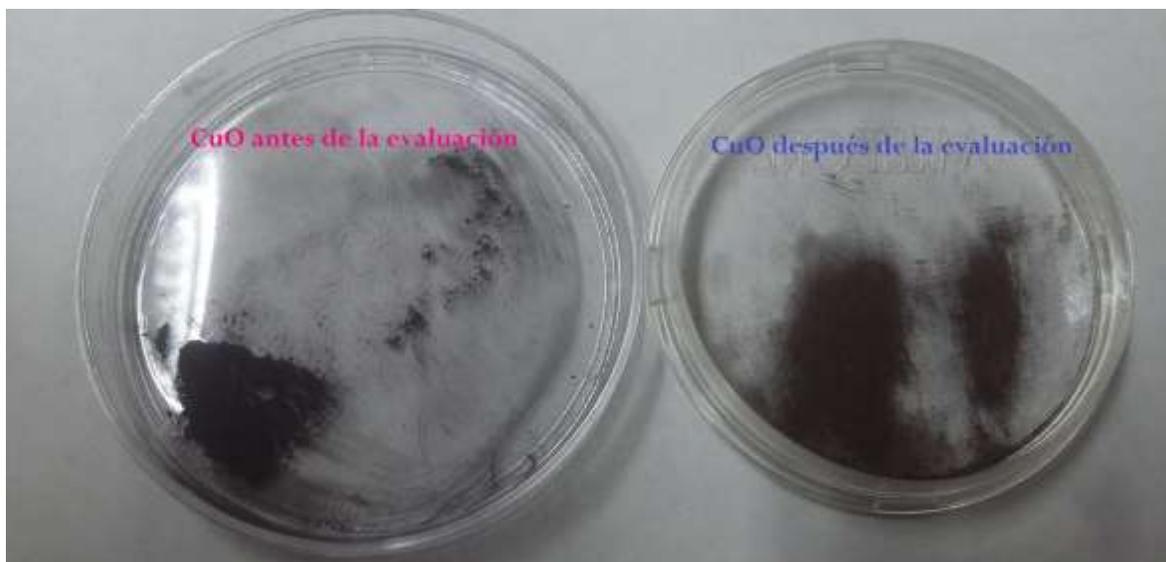


Figura 4.20 Evaluaciones de adsorción de  $H_2S$  del óxido de cobre.

En la figura 4.21 se observan el óxido de cobre antes y posterior a la exposición al ácido sulfhídrico. El material obtenido del tratamiento térmico es un polvo negro y posterior a la evaluación se presentó un cambio de coloración en la muestra expuesta de negro a un color grisáceo. El cambio físico que presenta la muestra es evidencia tangible que existió una reacción en el material al interactuar con el  $H_2S$ .



**Figura 4.21** Apariencia de la muestra de óxido de cobre: antes y después de la reacción.

#### 4.4 PRUEBAS DE DESORCIÓN.

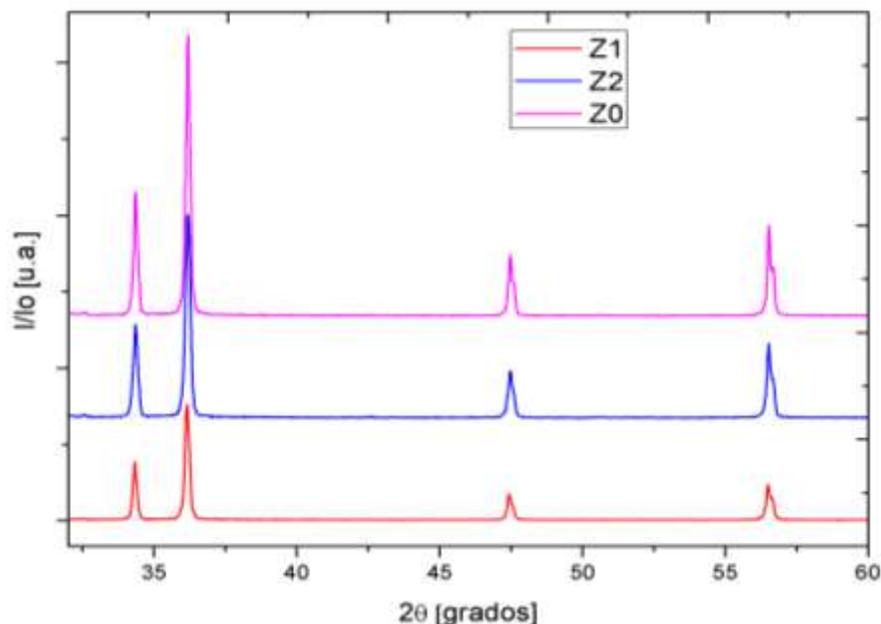
Se realizaron pruebas de desulfuración en el material que presentó el mejor comportamiento en la remoción de ácido sulfhídrico. Dicho material fue el Z1. Las evaluaciones sirvieron para corroborar la formación de sulfuro de zinc. Además, se buscó la posibilidad de recuperar el material y volver a implementarlo como filtro adsorbente. El material fue primeramente expuesto al ácido con una concentración de  $100 \text{ ppmv}$  por  $8 \text{ min}$ . A continuación, se hizo pasar por el circuito nitrógeno ( $N_2$ ) y se fue incrementando la temperatura hasta alcanzar los  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , en este análisis no se detectó la liberación del material de  $H_2S$ .

## 4.5 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES POSTERIOR A LA EVALUACIÓN DE REMOCIÓN DE H<sub>2</sub>S.

### 4.4.1 Difracción de rayos X (XRD).

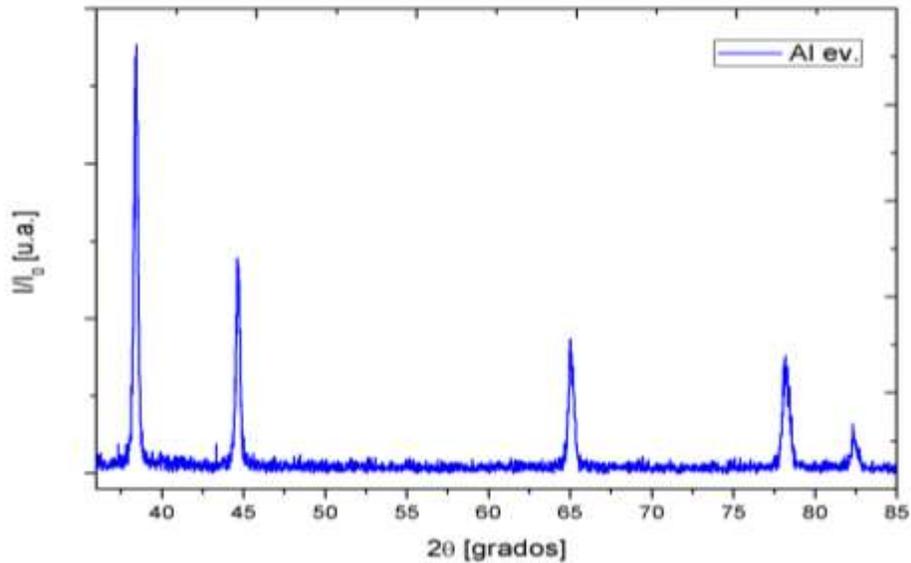
Posterior a la exposición de los materiales al ácido sulfhídrico se realizó de nuevo la caracterización por XRD para identificar la formación de una nueva fase en el material.

En la figura 4.22 se observa la difracción de los materiales óxidos expuestos al gas. No se observa ninguna diferencia al patrón de difracción que se obtuvo antes de exponer el material al ácido (figura 4.1). Los picos máximos se encuentran en las mismas posiciones. El ancho de pico e intensidad siguen siendo las mismas. Estas difracciones nos indican que posiblemente no se está formando un material cristalino para ser detectado esta técnica.

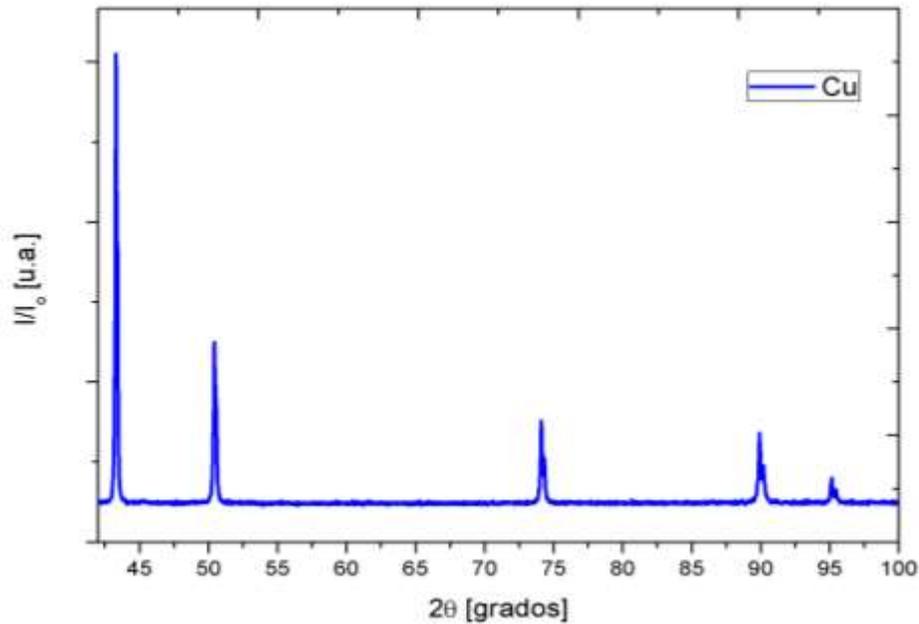


**Figura 4.22** Patrones de difracción de los óxidos de zinc obtenidos después de la evaluación.

En el caso del aluminio, el patrón de difracción de la figura 4.23, se puede observar que tampoco existe la presencia de otra fase en el material implementado en la evaluación, los picos que aparecen son los mismos que presenta el material antes de la evaluación que son los característicos de el Al están en  $2\theta = 38.46^\circ$ ,  $44.74^\circ$  y  $65.08^\circ$ , en la reflexión  $hkl$  111, 200 y 202.



**Figura 4.23** Patrón de difracción del Al después de la evaluación.



**Figura 4.24** Patrón de difracción del Cu posterior a la evaluación.

El patrón de difracción de la figura 4.24 se obtuvo analizando la muestra de cobre metálico posterior a la evaluación. En este material tampoco se observa la formación de alguna otra fase y los únicos picos que aparecen son los característicos del cobre. Dichos picos están localizados en  $2\theta = 43.28^\circ, 50.44^\circ$  y  $74.12^\circ$  en la reflexión  $hkl$  111, 200 y 202.

#### 4.4.2 Espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda (WDXRF).

Se analizaron los materiales por la técnica de XRF para conocer la composición que presentan posteriormente a la exposición de estos al ácido sulfhídrico.

El análisis de los datos que se obtienen por esta técnica se realizan tomando en cuenta las reacciones termodinámicamente posibles para el material en contacto con el ácido sulfhídrico.

Para el caso del ZnO, se cuentan con bases teóricas para asegurar que se está llevando a cabo la formación de sulfuro de zinc y agua en estado gaseoso ya que para esta reacción se tiene  $\Delta G^\circ_R = -344.14 \text{ kJ/mol}$ , lo que significa que esta reacción química es termodinámicamente posible y puede llevar a cabo de forma espontánea [102].

Reacción química del H<sub>2</sub>S en óxido de Zinc.

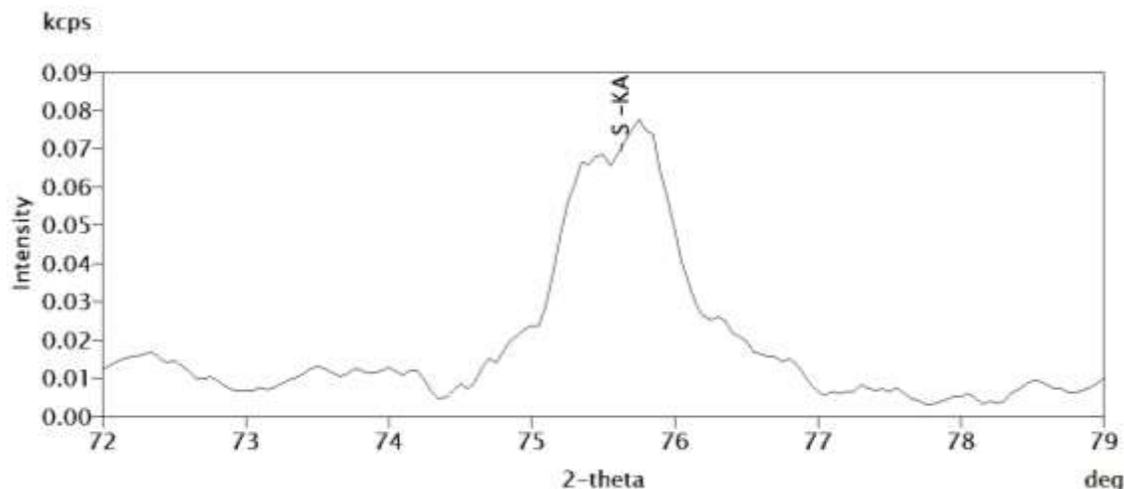


En la Tabla 4.10 se tienen los resultados del análisis de WDXRF de la muestra ZO expuesta al ácido sulfhídrico. Se tiene que la cantidad de zinc que reacciona con el azufre es de 0.0363 % en masa de la muestra para formar 0.0541 % en masa de ZnS.

**Tabla 4.10** Resultados del análisis de WDXRF realizado al Z0 posterior a la evaluación.

COMPONENTE	RESULTADOS (% EN MASA)
Si	0.7515
ZnS	0.0541
K	0.0481
ZnO	97.5222
Sn	1.6241
Total	100

En la figura 4.25 se evidencia la presencia del pico azufre en la muestra del material Z0. La intensidad de este es de 0.0533 kcps que representa la cantidad de sulfuro de zinc formado en dicha muestra.



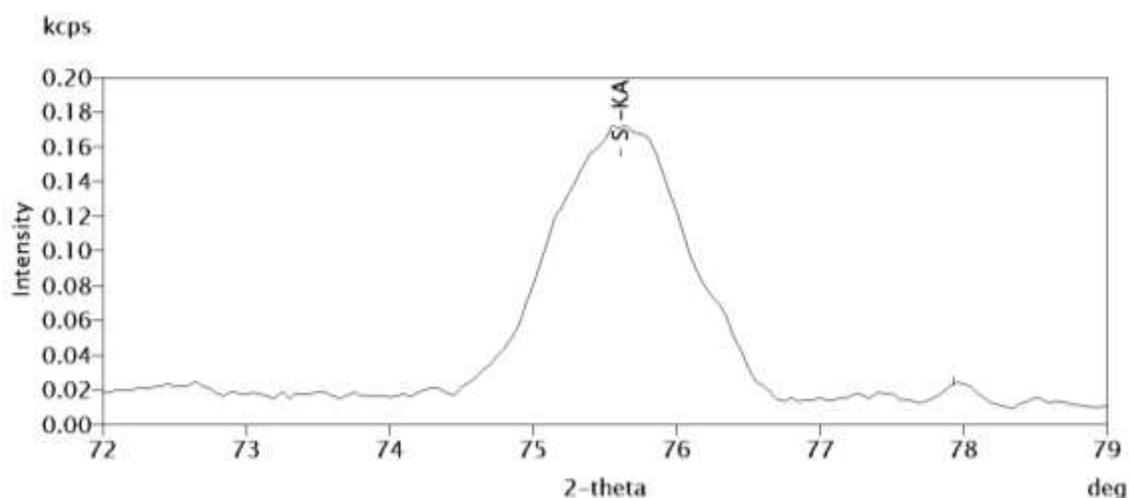
**Figura 4.25** Señal de azufre detectada por el equipo de espectrometría en la muestra de Z0 expuesta al H<sub>2</sub>S.

En la Tabla 4.11 se expresan los resultados de la muestra Z1 analizada después de la exposición del material al ácido sulfhídrico. Con los datos de esta tabla se obtiene que el porcentaje en masa de zinc que reaccionó con el H<sub>2</sub>S para formar ZnS es de 0.10 % en masa, por lo tanto se redujo el ZnO a 91.98 %. La formación de sulfuro de zinc fue de 0.15 % lo que representa una cantidad mayor a la obtenida con la muestra Z0.

**Tabla 4.11** Resultados del análisis de WDXRF realizado al Z1 posterior a evaluación.

COMPONENTE	RESULTADOS(% EN MASA)
Si	2.91
Na	3.0832
ZnS	0.1574
K	0.888
Fe	0.0268
ZnO	91.9804
Sn	1.7484
Total	100

En la figura 4.26 se puede observar el pico de azufre que presenta la muestra de Z1, la intensidad del pico es de 0.1556 kcps. Esta señal representa la evidencia física de la formación de sulfuro de zinc en la muestra Z1 evaluada.



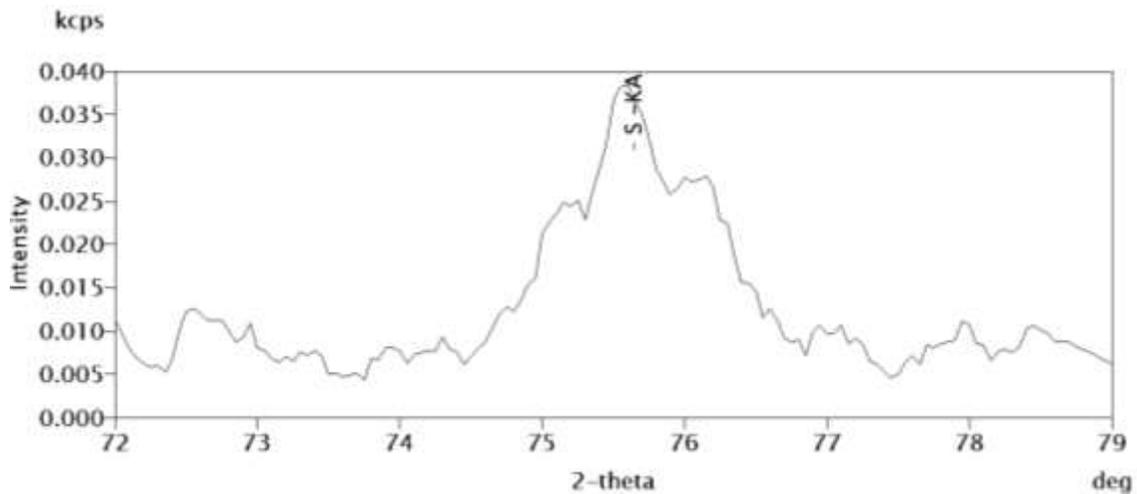
**Figura 4.26** Señal de azufre detectada por el equipo de espectrometría en la muestra de Z1 expuesta al H<sub>2</sub>S.

En la tabla 4.12 se indican los resultados obtenidos de la muestra Z2 analizada mediante la técnica de WDXRF. Con esta tabla se puede concluir que la cantidad de zinc de la muestra de Z2 que está reaccionando con el ácido sulfhídrico para formar el sulfuro de zinc, es de 0.01 % de la masa presente en la muestra evaluada. La cantidad que se tiene de ZnO después de la reacción es de 95.84 % en masa.

**Tabla 4.12** Resultados del análisis de WDXRF realizado al Z2 posterior a evaluación.

COMPONENTE	RESULTADOS(% EN MASA)
Si	0.5723
ZnS	0.0291
K	0.0185
Co	0.0360
ZnO	95.8401
Ag	1.6418
Sn	1.8622
Total	100

A continuación se presenta en la figura 4.28 el pico azufre que se detectó en la muestra de Z2 posterior a la evaluación, la intensidad del pico es de 0.0288 kcps lo que representa el porcentaje en masa de sulfuro de zinc formado en la muestra.



**Figura 4.27** Señal de azufre detectada por el equipo de espectrometría en la muestra de Z2 expuesta al H<sub>2</sub>S.

En la Tabla 4.13 se presenta un resumen de porcentajes en masa de ZnO antes y después de las evaluaciones y el porcentaje en masa del sulfuro de zinc para Z0, Z1 y Z2. Con estos datos se realiza una comparación entre las muestras.

**Tabla 4.13** Concentraciones de ZnO y ZnS obtenidas para los óxidos de zinc.

MATERIAL	ZnO (% masa) antes de evaluación.	ZnO (% masa) posterior a evaluación.	ZnS (% masa)
Z0	99.7740	97.5222	0.0541
Z1	98.2892	91.9804	0.1574
Z2	99.8236	95.8701	0.0291

Se encontró en el análisis de Z1 antes de la evaluación un 98.2892 % en masa de óxido de zinc presente en este material y en las pruebas realizadas al material expuesto al ácido se observa la presencia de sulfuro de zinc en 0.1574 % en masa.

La cantidad de ZnS presente en el Z1 posterior a la evaluación, es mayor comparada con la que presentan los demás materiales. Por lo tanto, se tiene la evidencia de la formación de mayor cantidad de sulfuro de zinc, un dato relevante para explicar el comportamiento que presentó dicho material en el proceso de remoción del ácido sulfhídrico.

En el caso de Z2 se tienen un porcentaje en masa de ZnO de 99.8236 % lo que indica mayor pureza comparado con el Z1. Después de la evaluación se encontró la formación de 0.0291 % que es 5 veces inferior al presentado por Z1.

El óxido de zinc grado reactivo (Z0) presenta 99.7740 % en masa y posterior a la evaluación se encontró la presencia de 0.0541 % en masa de ZnS.

Con estos resultados se indica que el material que presenta una mayor formación de sulfuro de zinc es en el Z1.

En la Tabla 4.14 se indican los datos del análisis de WDXRF realizado en la muestra de cobre metálico que fue expuesta al H<sub>2</sub>S. En dicha tabla se tiene la formación de sulfuro de cobre como uno de los componentes detectados en el análisis. En la muestra se llevó a cabo la formación de CuS en un 0.0338 % en masa lo que indica que el porcentaje en masa del cobre que está reaccionando con el azufre es de 0.0224 %.

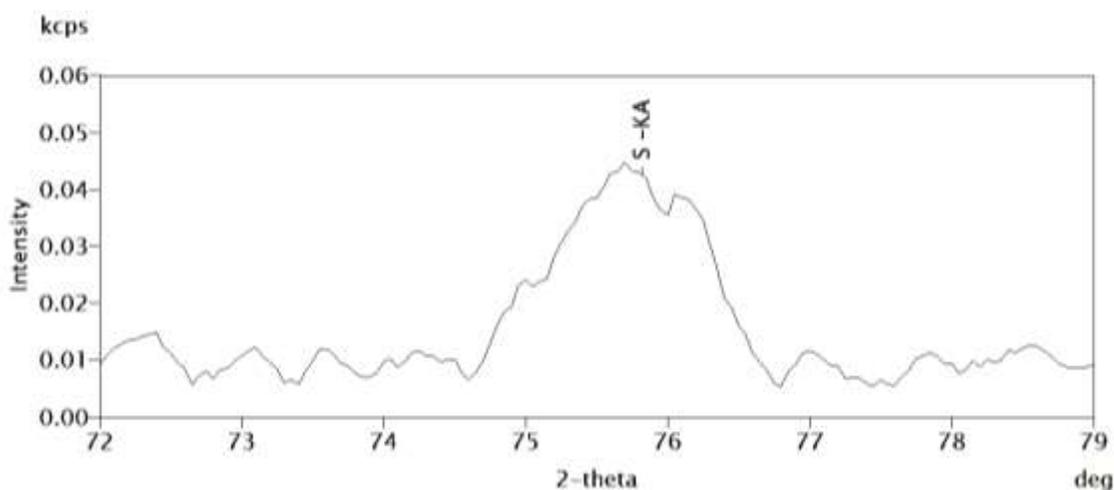
Para el cobre metálico de igual manera que el óxido de zinc se analizó la termodinámica en la reacción química que se espera con el cobre metálico en contacto con el ácido sulfhídrico obteniendo una diferencia de entalpia de reacción de  $\Delta G^{\circ}_R = -3.72 \text{ kJ/mol}$  en la siguiente reacción [102]:



**Tabla 4.14** Resultados del análisis de WDXRF realizado al cobre metálico grado reactivo posterior a evaluación.

COMPONENTE	RESULTADOS (% EN MASA)
Si	1.4191
P	0.0119
CuS	0.0338
K	0.0528
Cu	91.9959
Sn	6.4864
Total	100

En la figura 4.28 se observa el pico de azufre obtenido en la muestra evaluada de Cu, la intensidad de este es de  $0.0324 \text{ kcps}$ . Este pico característico del azufre, representa la presencia del mismo en la muestra.



**Figura 4.28** Señal de azufre detectada por el equipo de espectrometría en la muestra de Cu reactivo expuesta al  $\text{H}_2\text{S}$ .

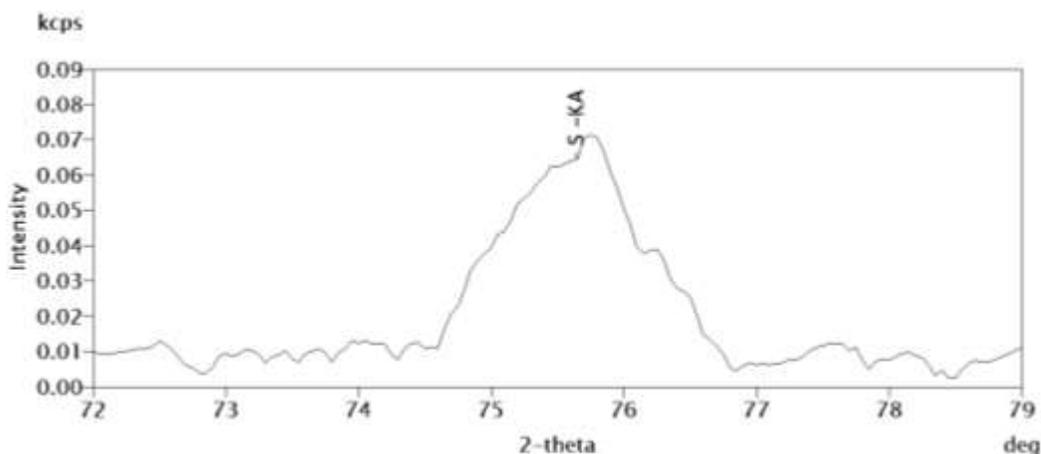
En la reacción del óxido de cobre con el ácido sulfhídrico se determina que la formación de sulfuro de cobre puede suceder de manera espontánea y es termodinámicamente posible tomando en cuenta que se tiene una diferencia de entalpia de reacción de  $\Delta G^{\circ}_R = -209.42 \text{ kJ/mol}$  [102].



En la tabla 4.15, se expresan datos de los resultados obtenidos en el analisis del óxido de cobre. En dicha tabla se indica la formación de 0.0543 % en masa de sulfuro de cobre lo que representa una cantidad mayor al sulfuro de cobre obtenido en la muestra de cobre metálico.

**Tabla 4.15** Resultados del análisis de WDXRF realizado al óxido de cobre posterior a evaluación.

COMPONENTE	RESULTADOS (% EN MASA)
Si	2.7696
CuS	0.0543
Cl	0.0217
K	0.0617
Ca	0.0098
CuO	91.2188
Sn	5.8641
Total	100



**Figura 4.29** Señal de azufre detectada por el equipo de espectrometría en la muestra de CuO expuesta al H<sub>2</sub>S.

En la figura 4.29 se indica el pico de azufre obtenido en la muestra evaluada de CuO, la intensidad de este es de  $0.0579$  *kcps*. La presencia del pico de S fundamenta que la reacción entre el ácido sulfhídrico y el óxido de cobre, está llevándose a cabo en la muestra expuesta. Por lo tanto ocurre la formación de sulfuro de cobre en el material.

## CONCLUSIONES

A continuación se presentan las conclusiones derivadas del presente trabajo:

- En este análisis se encontró que el óxido de zinc obtenido mediante la técnica de precipitación química usando como precursores nitrato de zinc hexahidratado e hidróxido de sodio (Z1), tuvo un mayor rendimiento en su síntesis comparado con el rendimiento obtenido de la síntesis del Z2.
- En la caracterización realizada XRD obtenida posterior a la evaluación no se presenta la formación de sulfuros en ninguna de las muestras analizadas, o por lo menos no en una concentración que pudiera ser detectada por el difractómetro. El límite de detección del XRD es de 0.1 %, dependiendo de la sustancia.
- En las muestras de Z1, Z2, Cu y CuO se detecta la presencia de azufre en la caracterización realizada por la técnica de espectroscopia de fluorescencia de rayos x por emisión de longitud de onda.
- En el análisis cualitativo y cuantitativo, el Z1 tiene 98.28 % en masa de ZnO y después de la exposición del material al ácido se encontró 0.15 % en masa de ZnS. Este material presenta un color amarillento en el material evaluado. El comportamiento en las evaluaciones de este óxido permite la reproducibilidad de los experimentos.
- En el caso de Z2, se tiene un incremento gradual de la concentración de H<sub>2</sub>S a partir de los 90 segundos y a los 480 segundos se alcanzan 98 ppmv.
- En las evaluaciones realizadas utilizando el Z0, se pueden observar variaciones en las mediciones, lo que hace imposible la reproducibilidad de resultados para ser analizado. Este material presenta un buen comportamiento en la adsorción de H<sub>2</sub>S, ya que reduce un 15 % la presencia de este al final del tiempo de exposición. La reducción presentada por Z0 permite el uso de este material como filtro de ácido sulfhídrico pero con menor tiempo de vida útil que el que presenta el Z1.
- Para el aluminio a partir de los 90 segundos se tiene 100 ppmv, por lo tanto se descarta para usarlo como filtro de H<sub>2</sub>S.
- Como resultado de las evaluaciones realizadas se concluye que el Z1 es el material que representa la opción más viable para su uso como filtro removedor de ácido sulfhídrico, ya que al final de la evaluación la concentración máxima de H<sub>2</sub>S se redujo un 47 % en el tiempo establecido.
- El tamaño de cristal presentado en el Z1 es un parámetro relevante en la adsorción de H<sub>2</sub>S en el óxido de zinc. La presencia de cristales pequeños en

el material disminuyen la resistencia a la formación de sulfuros de zinc. Este comportamiento se le atribuye al fenómeno de difusión [37].

- La morfología del Z1 fue de varillas afiladas y hojuelas. Este tipo de morfología facilita la interacción del gas con este sólido ya que puede cubrirse una mayor área superficial [29].
- En el cobre se puede encontrar otra alternativa para su aplicación como material removedor de ácido sulfhídrico, aunque la variación de resultados en las evaluaciones dificulta la reproducibilidad de los experimentos.
- El óxido de cobre disminuye la concentración del ácido por un tiempo de exposición considerable (hasta los 210 segundos). En el análisis cuantitativo se obtiene una cantidad mayor de formación de sulfuro de cobre comparada con la del cobre metálico. Lo que nos indica una opción para su aplicación en la remoción de H<sub>2</sub>S.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G.-C. Yi, C. Wang, and W. Il Park, *Semicond. Sci. Technol.*, **2005**, vol. 20, no. 4, pp. S22–S34.
- [2] A. Šarić, S. Musić, and M. Ivanda, *J. Mol. Struct.*, **2011**, vol. 993, no. 1–3, pp. 219–224.
- [3] P. W. A. D.F. Shriver, 2nd ed., **2004**.
- [4] P. Junlabhut, W. Mekprasart, R. Noonuruk, K. Chongsri, and W. Pecharapa, *Energy Procedia*, **2014**, vol. 56, pp. 560–565.
- [5] T. Alammam and A.-V. Mudring, *Mater. Lett.*, **2009**, vol. 63, no. 9–10, pp. 732–735.
- [6] I. I. Novochinskii, C. Song, X. Ma, X. Liu, L. Shore, J. Lampert, and R. J. Farrauto, *Energy & Fuels*, **2004**, vol. 18, no. 2, pp. 576–583.
- [7] Y. Peng, J. Ji, X. Zhao, H. Wan, and D. Chen, *Powder Technol.*, **2013**, vol. 233, pp. 325–330.
- [8] M. Y. G. T.M. Shang, J.H. Sun, Q.F. Zhou, *Cryst. Res. Techn*, **2007**, vol. 42, pp. 1002–1006.
- [9] M. R. Parra and F. Z. Haque, *J. Mater. Res. Technol.*, **2014**, vol. 3, no. 4, pp. 363–369.
- [10] X. M. Liu and Y. C. Zhou, *J. Cryst. Growth*, **2004**, vol. 270, no. 3–4, pp. 527–534.
- [11] A. Dev, S. K. Panda, S. Kar, and S. Chakrabarti, **2006**, pp. 14266–14272.
- [12] A. A. M. Siti Salwa Alias, **2013**.
- [13] S. G. W. Brinker C. J., Academic Preess, Inc., **1990**.
- [14] Jolivet J., 200AD, **1998**.
- [15] J. Rodríguez, **1999**.
- [16] C. . Lu, C.H., Yeh, *Mater. Lett.*, **1997**, vol. 22, no. 129–132.
- [17] J. F. Rodriguez-Paez, J.E., Caballero, A.C., Villegas, M., Moure, C., Duran, P., Fernandez, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2001**, vol. 21, pp. 925–930.
- [18] J. G. O. Sohnell, Butterworth-Heinemann, **1992**.
- [19] R. E. Riman, in *The chemical synthesis of ceramic powders*, vol. 51, R. J. P. and L. and Bergstrom, Eds. **1994**, pp. 29–69.

- [20] O. Sohnel, *Cryst. Res. Techn*, **1981**, vol. 16, pp. 651–654.
- [21] M.-K. Liang, M. J. Limo, A. Sola-Rabada, M. J. Roe, and C. C. Perry, *Chem. Mater.*, **2014**, vol. 26, no. 14, pp. 4119–4129.
- [22] X. Tang, E. S. G. Choo, L. Li, J. Ding, and J. Xue, *Chem. Mater.*, **2010**, vol. 22, no. 11, pp. 3383–3388.
- [23] D. Kisailus, B. Schwenzer, J. Gomm, J. C. Weaver, and D. E. Morse, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, vol. 128, no. 31, pp. 10276–80.
- [24] Z. Hu, D. J. E. Ramı, B. E. H. Cervera, G. Oskam, and P. C. Searson, **2005**, pp. 11209–11214.
- [25] Z. Chen and L. Gao, *J. Cryst. Growth*, **2006**, vol. 293, no. 2, pp. 522–527.
- [26] J. Das, I. R. Evans, and D. Khushalani, *Inorg. Chem.*, **2009**, vol. 48, no. 8, pp. 3508–10.
- [27] S. P. Hernández, M. Chiappero, N. Russo, and D. Fino, *Chem. Eng. J.*, **2011**, vol. 176–177, pp. 272–279.
- [28] H. Tajizadegan, M. Rashidzadeh, M. Jafari, and R. Ebrahimi-Kahrizsangi, *Chinese Chem. Lett.*, **2013**, vol. 24, no. 2, pp. 167–169.
- [29] R. Habibi, A. M. Rashidi, J. T. Daryan, and A. M. ali Zadeh, *Appl. Surf. Sci.*, **2010**, vol. 257, no. 2, pp. 434–439.
- [30] M. Mureddu, I. Ferino, E. Rombi, M. G. Cutrufello, P. Deiana, A. Ardu, A. Musinu, G. Piccaluga, and C. Cannas, *Fuel*, **2012**, vol. 102, pp. 691–700.
- [31] G. Liu, Z.-H. Huang, and F. Kang, *J. Hazard. Mater.*, **2012**, vol. 215–216, pp. 166–72.
- [32] R. W. . S. Baird, T.; Campbell, K. C.; Holliman, P. J.; Hoyle and M. J. D.; Williams, B. P.; Morris, *Chem. Soc. Faraday Trans*, **1995**, vol. 91, pp. 3219–3230.
- [33] J. Wieckowska, *Catal. Today*, **1995**, vol. 24, pp. 405–465.
- [34] P. Stejins, M., Mars, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1977**, vol. 16, pp. 35–41.
- [35] D. Stirling, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, vol. 123, p. 516.
- [36] X. Zheng, W. Bao, L. Chang, Q. Jin, R. He, and K. Xie, **2012**, pp. 2–7.
- [37] C. Babé, M. Tayakout-Fayolle, C. Geantet, M. Vrinat, G. Bergeret, T. Huard, and D. Bazer-Bachi, *Chem. Eng. Sci.*, **2012**, vol. 82, pp. 73–83.
- [38] L. Micoli, G. Bagnasco, and M. Turco, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, vol. 39, no. 4, pp. 1783–1787.

- [39] D. Jiang, L. Su, L. Ma, N. Yao, X. Xu, H. Tang, and X. Li, *Appl. Surf. Sci.*, **2010**, vol. 256, no. 10, pp. 3216–3223.
- [40] S. Parhoodeh, M. Zargar Shoushtari, and M. Farbod, *Mater. Lett.*, **2012**, vol. 78, pp. 188–191.
- [41] E. Sisani, G. Cinti, G. Discepoli, D. Penchini, U. Desideri, and F. Marmottini, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, pp. 1–14.
- [42] J. Abbasian and R. B. Slimane, **1998**, vol. 5885, no. 98, pp. 2775–2782.
- [43] O. Karvan, A. Sirkecioğlu, and H. Atakül, *Fuel Process. Technol.*, **2009**, vol. 90, no. 12, pp. 1452–1458.
- [44] Z. Yu and F. L. Schanbacher, *Sustain. Biotechnol.*, **2010**, p. 127.
- [45] F. E. V. Nr, *Fuel Energy Abstr.*, **2008**, vol. 206, no. 206, pp. 41–112.
- [46] N. Tippayawong and P. Thanompongchart, *Energy*, **2010**, vol. 35, no. 12, pp. 4531–4535.
- [47] S. Rasi, A. Veijanen, and J. Rintala, *Energy*, **2007**, vol. 32, no. 8, pp. 1375–1380.
- [48] P. Weiland, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2010**, vol. 85, no. 4, pp. 849–860.
- [49] M. a. Sampaio, M. R. Gonçalves, and I. P. Marques, *Bioresour. Technol.*, **2011**, vol. 102, no. 23, pp. 10810–10818.
- [50] W. Jin, X. Xu, Y. Gao, F. Yang, and G. Wang, *Bioresour. Technol.*, **2014**, vol. 153, pp. 8–14.
- [51] L. Dong, Y. Zhenhong, and S. Yongming, *Bioresour. Technol.*, **2010**, vol. 101, no. 8, pp. 2722–8.
- [52] B. Aylin Alagöz, O. Yenigün, and A. Erdinçler, *Waste Manag.*, **2015**, vol. 46, pp. 182–188.
- [53] T. Yang, Y. Li, J. Gao, C. Huang, B. Chen, L. Zhang, X. Wang, Y. Zhao, B. Xi, and X. Li, *Energy*, **2015**, vol. 93, pp. 2497–2502.
- [54] C. Gonzalez-Fernandez, B. Sialve, and B. Molinuevo-Salces, *Bioresour. Technol.*, **2015**, vol. 198, pp. 896–906.
- [55] A. Ghouali, T. Sari, and J. Harmand, *J. Process Control*, **2015**, vol. 36, pp. 79–88.
- [56] X. Liao, H. Li, Y. Zhang, C. Liu, and Q. Chen, *Int. Biodeterior. Biodegradation*, **2016**, vol. 106, pp. 141–149.
- [57] S. Liang and A. G. McDonald, *Waste Manag.*, **2015**, vol. 46, pp. 197–200.

- [58] M. Morita and K. Sasaki, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2012**, vol. 94, no. 3, pp. 575–582.
- [59] S. V. F. J. Cuesta S., F. Martín S., G. Vicente C., Madrid: Fundación Madrid para el conocimiento, **2007**.
- [60] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn, and G. Maurin, Elsevier, **2014**.
- [61] J. Balmaseda, Universidad de La Habana, **2003**.
- [62] D. Do Duong, *Mater. Sci. Eng. B*, **1998**, vol. 23, pp. 234–239.
- [63] C. Tien, Elsevier, **1994**.
- [64] A. S. Vidal, IPN, **2008**.
- [65] S. Kaur, S. Rani, R. K. Mahajan, M. Asif, and V. K. Gupta, *J. Ind. Eng. Chem.*, **2015**, vol. 22, pp. 19–27.
- [66] J. M. S. J. M. Albella, A. M. Cintas, T. Miranda, **1995**.
- [67] E. S. Machlin, Elsevier, **2007**.
- [68] A. B. M. Vicente Berenguer Navarro, **2007**.
- [69] L. Zhou, S. Pan, X. Chen, Y. Zhao, B. Zou, and M. Jin, *Chem. Eng. J.*, **2014**, vol. 257, pp. 10–19.
- [70] R. I. Yousef, B. El-Eswed, and A. H. Al-Muhtaseb, *Chem. Eng. J.*, **2011**, vol. 171, no. 3, pp. 1143–1149.
- [71] L. B. McCusker, F. Liebau, and G. Engelhardt, *Pure Appl. Chem.*, **2001**, vol. 73, no. 2, pp. 381–394.
- [72] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin, F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. S. W. Sing, Elsevier, **2014**.
- [73] R. C. Cammarata, vol. 61. Elsevier, **2009**.
- [74] S. K. Bhatia and A. L. Myers, *Langmuir*, **2006**, vol. 22, no. 4, pp. 1688–1700.
- [75] C. K. Ingold, 2<sup>o</sup> edition. New York, EEUU,: Universidad de Cornell.
- [76] R. F. Sekerka, Elsevier, **2015**.
- [77] M. LU, Y. ZHANG, X. GUAN, X. XU, and T. GAO, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **2014**, vol. 24, no. 6, pp. 1912–1917.
- [78] K. T. M. Grün, K. K. Unger, A. Matsumoto, *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**, vol. 27, pp. 207–216.

- [79] M. M. El-sharkawy, A. A. Askalany, K. Harby, and M. S. Ahmed, *Appl. Therm. Eng.*, **2015**.
- [80] vol. 1. Elsevier, **1995**.
- [81] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniowska, *Handb. Heterog. Catal.*, **2008**, pp. 603–619.
- [82] A. El-Qanni, N. N. Nassar, G. Vitale, and A. Hassan, *J. Colloid Interface Sci.*, **2016**, vol. 461, pp. 396–408.
- [83] C. M. Nguyen, M.-F. Reyniers, and G. B. Marin, *J. Catal.*, **2015**, vol. 322, pp. 91–103.
- [84] F. B. Scheufele, A. N. Módenes, C. E. Borba, C. Ribeiro, F. R. Espinoza-Quiñones, R. Bergamasco, and N. C. Pereira, *Chem. Eng. J.*, **2016**, vol. 284, pp. 1328–1341.
- [85] W. Huang, J. Chen, F. He, J. Tang, D. Li, Y. Zhu, and Y. Zhang, *Appl. Clay Sci.*, **2015**, vol. 104, pp. 252–260.
- [86] A. Ladshaw, S. Yiacoymi, C. Tsouris, and D. DePaoli, *Fluid Phase Equilib.*, **2015**, vol. 388, pp. 169–181.
- [87] W. E. H. H.A. Laitinen, Editorial McGraw-Hill, Inc., 1982.
- [88] D. M. W. D. A. Skoog, Editorial Holt, Rinchart and Winston, 2002.
- [89] G. G. B.L. Predmore, D.J. Lefer, 2012.
- [90] R. O. Beauchamp, J. . Bus, J. . Popp, C. . Boreiko, and D. . Andejelkovich, *Crit. Rev. Toxicol.*, **1984**, vol. 13, pp. 25–97.
- [91] C. R. F., 2004.
- [92] N. Kennedy, Q.-B. Zhao, J. Ma, S. Chen, and C. Frear, *Sep. Purif. Technol.*, **2015**, vol. 144, pp. 240–247.
- [93] Y. Chen, X. Wang, S. He, S. Zhu, and S. Shen, *J. Environ. Manage.*, **2016**, vol. 165, pp. 11–6.
- [94] M. Ozekmekci, G. Salkic, and M. F. Fellah, *Fuel Process. Technol.*, **2015**, vol. 139, pp. 49–60.
- [95] F. Pola-Albores, F. Paraguay-Delgado, W. Antúnez-Flores, P. Amézaga-Madrid, E. Ríos-Valdovinos, and M. Miki-Yoshida, *J. Nanomater.*, **2011**, vol. 2011, pp. 1–11.
- [96] Z. C. and L. Gao, *J. Cryst. Growth*, **2006**, vol. 293, pp. 522–527.
- [97] B. D. Cullity, **1956**.

- [98] O.A. Hougen, **1982**.
- [99] D. A. Skoog, Reverte, Barcelona, **1988**.
- [100] C.-C. Hwang and T.-Y. Wu, *Mater. Sci. Eng. B*, **2004**, vol. 111, no. 2–3, pp. 197–206.
- [101] H. Fan, L. Yang, W. Hua, X. Wu, Z. Wu, S. Xie, and B. Zou, *Nanotechnology*, **2003**, vol. 15, no. 1, pp. 37–42.
- [102] O. El, C. Extiendo, and T. Q. F. Germ, **2010**.