

Mejoras en la captura de CO₂ en sólido mesoporoso.

Aramayo, Ignacio R.^{1,2}; Jiménez, José A.¹; Sham Edgardo L.^{1,2}; Acosta, Delicia E.^{1,2} y Parentis, Mónica L.¹

(1) *Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta.*

monicaparentis@gmail.com

(2) *Instituto de Investigaciones para la Industria Química, CONICET.*

aramayoignacio@gmail.com

RESUMEN

Actualmente una gran cantidad de gases de combustión están siendo expulsados a la atmósfera, sin ningún tipo de tratamiento. El CO₂ presente en estas emisiones ha cobrado gran importancia en las últimas décadas debido a su aporte al calentamiento global por efecto invernadero. Varias tecnologías de captura se han propuesto, entre las cuales la adsorción ha llamado la atención ya que requiere el uso de pocos pasos y equipos, es de fácil operación, bajo costo y no genera residuos. En este trabajo se realiza el estudio preliminar de la captura de CO₂ en los materiales: S300 (sílice mesoestructurada tipo SBA-15, con un proceso de calcinación rápido, a menores tiempo y temperatura de exposición) y S300-amin (S300 con incorporación de grupos aminopropilo). Los resultados obtenidos señalan que la modificación del material mejora notablemente la capacidad de adsorción de CO₂, alcanzando un aumento del 25% a 298K y 1atm; y un incremento de 2,2 veces más a baja presión (0,15 atm). Además, se expone el método de anclaje post-síntesis para la funcionalización de SBA-15 con 3-aminopropiltriethoxisilano y se abordan diferentes técnicas de caracterización (DRX, TG, FTIR, adsorción de N₂ y de vapor de agua) para estudiar las principales características de los materiales utilizados.

ABSTRACT

Nowadays large amounts of combustion gases are being emitted into the atmosphere, without any type of treatment. The CO₂ present in these emissions has gained importance in recent decades due to its contribution to global warming by greenhouse effect. Several capture technologies have been proposed, among which adsorption has attracted a lot of attention, mainly due to the fact that it is a technique that requires the use of few steps and equipment, easy operation, low cost and does not generate residues. In this contribution, the preliminary study of the capture of CO₂ in the materials: S300 (mesostructured silica type SBA-15, with a rapid calcination process at lower time and temperature of treatment) and S300-amin (S300 with incorporation of aminopropyl groups), is carried out. The results indicate that the surface modification of the material notably improves the CO₂ adsorption capacity, reaching an increase of 25% at 298K and 1atm; and an increase of 2.2 time more at low pressure (0.15 atm). In addition, the post-synthesis anchoring method for SBA-15 functionalization with 3-aminopropyltriethoxysilane is presented and different characterization techniques (XRD, TG, FTIR, adsorption of N₂ and water vapor) were used to study the main characteristics of the materials used.

Palabras claves: SBA-15 – APTES – CO₂ – Adsorción.

Keywords: SBA-15 – APTES – CO₂ – Adsorption.

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental es uno de los grandes problemas que enfrenta la humanidad actualmente y que se extiende con rapidez. Existen diferentes tipos de contaminación, con gases, que contribuyen al calentamiento global.

Entre los gases con efecto invernadero podemos mencionar al dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O) y los gases fluorados. Sin embargo, podemos destacar al CO₂ por ser el contaminante que está causando en mayor medida el calentamiento del planeta. Por este motivo, el

notable incremento de las emisiones de CO₂ que provienen de la combustión de combustibles fósiles ha recibido en las últimas décadas una importante atención.

Se han dedicado numerosos esfuerzos destinados a realizar la captura de CO₂, a fin de reducir las emisiones del mismo, dando lugar a un continuo avance de diversas opciones tecnológicas para combatir las altas concentraciones de gases de efecto invernadero en la atmósfera, como lo muestra Yu (2012), en su trabajo de revisión.

El estudio de los materiales silíceos meso-estructurados ofrecen una alternativa prometedora frente a los procesos de absorción de CO₂ con aminas líquidas, como consecuencia de la elevada reactividad de los grupos funcionales orgánicos que es posible anclar a la superficie y a sus ventajas térmicas y estructurales, pudiendo así emendar los principales inconvenientes del empleo de absorbentes líquidos: alta tasa de corrosión de equipos, alto consumo de energía en el proceso de regeneración y el requerimiento de un gran volumen de líquido absorbente.

Entre los adsorbentes sólidos mencionados, las sílices mesoporosas impregnadas o ancladas con aminas, son las más estudiadas, debido a que poseen tamaños de poros ajustables y bien definidos y áreas superficiales elevadas, aptas para su funcionalización con aminas.

La selección de los materiales mesoporosos silíceos (MCM-n, SBA-n, HMS) y de los precursores de amina, forman parte de la estrategia clave para maximizar la carga de amina accesible y de esta forma lograr una mayor captación de CO₂. El anclaje de grupos aminos en la superficie de la sílice se realiza mediante la reacción entre los silanoles superficiales (Si-OH) con los grupos aminosilanos del precursor. Es por esto que el aumento de la densidad de silanoles superficial en la sílice provoca, de manera eficaz y sencilla, el incremento de la carga de amina y consecuentemente de la capacidad de adsorción de CO₂ en la superficie de la sílice funcionalizada.

Los materiales SBA-15 funcionalizados con el grupo amino han presentado una alta estabilidad térmica, alta resistencia química y una gran capacidad de adsorción de CO₂. En general, existen dos procedimientos para anclar moléculas de amina en la superficie de SBA-15:

- Post-modificación o anclaje post síntesis; en el cual se genera un enlace covalente entre grupos orgánicos aminados y grupos

silanoles (libres y germinales). Este es el método más empleado para realizar la activación de la superficie de SBA-15, ya que favorece el anclaje de los grupos aminos en los mesoporos.

- Co-condensación; permite la activación de la superficie de SBA-15 en un solo paso, mediante la copolimerización con agentes de sililación que poseen grupos amino con los precursores de sílice.

Es conocido por Zhao (1998), que la síntesis de SBA-15 se logra mediante el empleo de copolímeros tribloque como agente director de la estructura y tetraetilortosilicato como fuente de sílice y que el método más común para la eliminación del surfactante es la calcinación en atmósfera de aire a altas temperaturas (550°C) durante períodos de tiempo extensos, generalmente entre 4 a 6 horas. Sin embargo, ésta última etapa es un factor determinante sobre la concentración del grupos silanoles ya que una calcinación a altas temperaturas durante largos períodos de tiempo conduce a una disminución de grupo silanoles debido a la deshidroxilación de los mismos dando lugar a grupos siloxanos (Si-O-Si), tal como lo exponen Benamor (2012) y Ojeda-López (2015); siendo este fenómeno perjudicial para el anclaje adicional de la amina y posterior adsorción de CO₂.

En base a estas consideraciones, el objetivo del presente trabajo es estudiar la incorporación de moléculas de propilamina, por anclaje químico post-síntesis, sobre la superficie del material SBA-15, con mayor densidad de grupos silanoles, obtenido por calcinación súbita a baja temperatura (300°C) y corto tiempo de exposición; y posteriormente analizar el impacto en la captura de CO₂ sobre el material funcionalizado y sin funcionalizar. Para llevar a cabo estos estudios se emplearon distintas técnicas de caracterización: adsorción/desorción de N₂, espectroscopia FTIR, DRX, TG y adsorciones gravimétrica de vapor de agua y de CO₂.

2 EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis SBA-15.

Las partículas de sílice mesoporosa de tipo SBA-15 fueron sintetizadas mediante el proceso sol-gel, empleando TEOS como fuente de sílice y Pluronic P-123 como surfactante; detalles de la

técnica se reportan en un trabajo anterior Aramayo (2018).

2.2 Remoción del templato.

Las partículas de SBA-15 (S300) fueron calcinadas por un proceso nuevo, con una rampa de calentamiento elevada, a menor temperatura que el convencional y de corto tiempo de exposición. Condiciones: calentamiento directo en mufla con una rampa estimada de 80°C/min, hasta alcanzar 300°C, manteniendo el material a esta temperatura durante 15 min.

2.3 Anclaje del 3-aminopropiltrióxido de silano.

El anclaje de la amina sobre las partículas de SBA-15 se llevó a cabo utilizando el método de post-modificación, similar al realizado por Luan (2005). Las partículas de SBA-15, fueron previamente secadas a 80°C durante 24 horas y luego se colocó a razón de 20 mL de Tolueno por cada gramo de material, en un recipiente con agitación. Posteriormente se le agregó el agente funcionalizante 3-aminopropiltrióxido de silano en la siguiente proporción molar: 1,0 S300: 1,0 APTES; se agitó durante 10 minutos a temperatura ambiente y luego se llevó la mezcla a 90°C durante 24 horas en condiciones estáticas. Por último, los sólidos fueron filtrados, se lavaron con diclorometano y con tolueno repetidas veces y se secaron a 100°C durante 12 horas.

2.4 Caracterización.

Los patrones de Difracción de Rayos X (DRX) a bajo ángulo, fueron llevados a cabo en un equipo modelo XEUSS 1.0, de XENOCOS, con un detector de rayos X Pilatus100K (DECTRIS, Suiza) y una fuente de RX de Cu K α 1,2 ($\lambda=1.54178 \text{ \AA}$).

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ fueron realizadas por medio de determinaciones volumétricas en un sortómetro Micromeritics ASAP-2020 a -196°C.

Los análisis termogravimétricos (TG) de las muestras, fueron realizados en una Unidad de Análisis Térmico marca RIGAKU, modelo TAS 1100. Las experiencias se llevaron a cabo utilizando entre 10 y 15 mg de muestra, en un sistema estático en atmósfera de aire, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, empleando un rango de temperatura desde condiciones ambientales hasta 1000 °C.

Los espectros infrarrojos de las muestras se obtuvieron utilizando un espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier Perkin Elmer Spectrum GX-FTIR en el rango comprendido entre 2000 cm⁻¹ y 4000 cm⁻¹. El análisis de los espectros para obtener las posiciones de las bandas de absorción se realizó empleando el paquete de software Spectrum Perkin Elmer Applications y datos de bibliografía. Las pastillas para los estudios FTIR fueron preparadas con las muestras desecadas y dispersas en KBr. Los espectros se normalizaron empleando los sobretonos de la sílice en la región comprendida entre 2100 y 1750 cm⁻¹.

Las mediciones gravimétricas de adsorción de vapor de agua y CO₂ se realizaron en una electrobalanza Cahn D200 ($\pm 1 \mu\text{g}$), que se encuentra conectada a una unidad de alto vacío (Figura 1); a través de un proceso dinámico y previa evacuación de las muestras en vacío a 180°C (hasta peso constante), se registraron mediciones de la cantidad adsorbida en función del tiempo, bajo condiciones de presión y temperatura controladas para los distintos adsorbentes.

Para los ensayos de adsorción de agua se obtuvieron isothermas a una temperatura de 43°C, analizándose los resultados obtenidos en el rango de 0,05 a 0,35 de presión relativa (P/P₀) de manera tal de aplicar la teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Finalmente para evaluar la capacidad de adsorción del CO₂, se obtuvieron isothermas a 25°C en el rango de presión entre 0 a 660 torr.

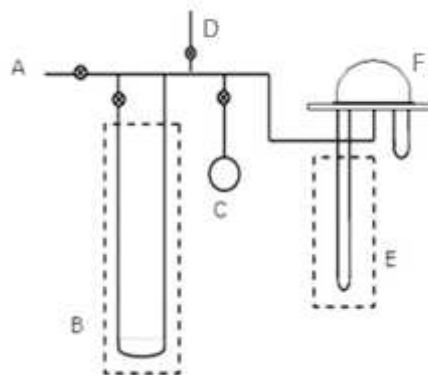


Figura 1: Representación esquemática del equipo gravimétrico de adsorción de vapor de agua y dióxido de carbono. A: línea de vacío; B: manómetro; C: ampolla con el líquido a adsorber; D: conexión a cilindro de gas a

adsorber; E: baño termostático; F: Electrobalanza Cahn D200.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 S300

DRX. Los patrones de difracción de RX a bajo ángulo (Figura 2), revelan un excelente arreglo de mesoporos cilíndricos con simetría hexagonal 2D, para la muestra S300, observándose tres picos de difracción, muy bien definidos, que son indexables a los planos (100), (110) y (200), en concordancia con lo reportado en otros trabajos de la bibliografía Kruk (2000).

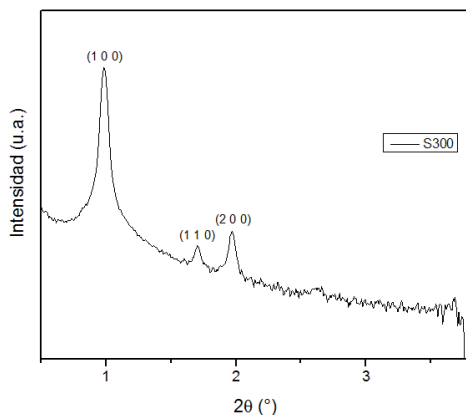


Figura 2: Patrones DRX de S300.

ISOTERMAS DE N₂. Según IUPAC, Thommes (2015), las isotermas obtenidas para la muestra S300 (Figura 3A), pertenecen a curvas tipo IV(a) con un bucle de histéresis H1, típicas en materiales tipo SBA-15.

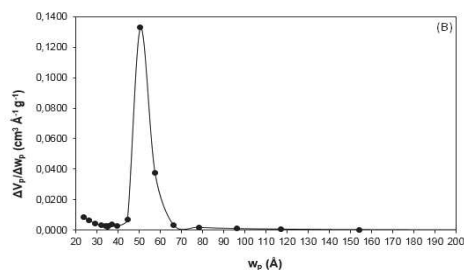
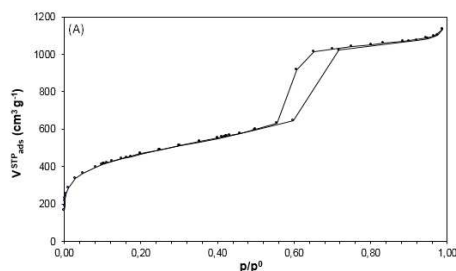
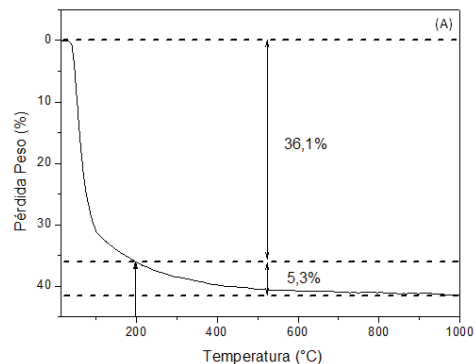


Figura 3: (A) Isotermas de adsorción-desorción de N₂. (B) Distribución de tamaño de poro BJH; ambas para muestra S300.

Además, es posible notar que existe una gran capacidad de adsorción en dicha muestra, lo cual se ve reflejado en la superficie específica (S_{BET}), la cual se calculó utilizando la ecuación de BET en el rango p/p_0 entre 0,05 a 0,12, siendo ésta de 1700 m²/g. La distribución del tamaño de los poros se calculó a partir de la rama de desorción usando el método de BJH para poro cilíndrico, la cual se encuentra centrada en 5,3 nm; otras características texturales pueden ser revisadas en nuestro trabajo previo Aramayo (2019).

GRUPOS SILANOLES. La densidad de grupos silanoles fue analizada por termo-gravimetría (TG) y estudios gravimétricos de adsorción de agua.

A partir del termograma de la muestra S300 (Figura 4A), podemos asociar dos pérdidas de peso a dos rangos de temperatura: la primera se encuentra por debajo de los 200°C con un valor de 36,1%p, atribuida a la eliminación del agua adsorbida; y otra de 5,3%p, por encima de los 200°C la cual puede ser asociada a la deshidroxilación como consecuencia de la condensación de los grupos silanoles superficiales, de esta manera se registra una pérdida de peso total de 41,4%p.



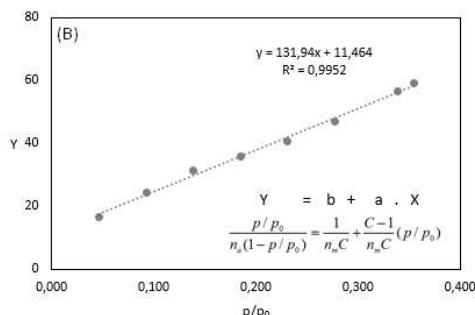


Figura 4: (A) Termograma muestra S300. (B) Isoterma de adsorción de agua linealizada según BET, para muestra S300.

En base a la pérdida de peso por encima de los 200°C, es posible estimar la densidad de silanoles en 6 mmol OH/g y además, teniendo en cuenta la superficie específica y el número de Avogadro también es posible calcular el número de grupos hidroxilos: 2,1 OH/nm².

Para evaluar la actividad química superficial de la muestra S300 es posible comparar los valores obtenidos por TG con los determinados por estudios de adsorción de agua (Tabla 1) y que fueron evaluados y reportados en un trabajo previo Aramayo (2019).

Tabla 1: Contenido de grupos hidroxilos.

Análisis	n _{OH} (mmol/g)	N _{OH} (grupos/nm ²)
TG	5,8 ^(*)	2,1
Ads. Agua	6,9	2,5

(*) $n_{OH} = 2n_{H_2O} = \frac{2(W_{T_{1000}} - W_{T_{200}})}{100 \cdot M_{H_2O}}$, donde la diferencia corresponde a la pérdida de peso entre 200°C a 1000°C y M_{H_2O} al peso molecular del agua.

Es posible observar una mínima diferencia entre ambos valores, lo cual puede estar sujeto a distintos factores. Por un lado hay que tener en cuenta que para las mediciones termogravimétricas realizadas se tomó nominalmente la temperatura de 200°C como un punto inicial del proceso de deshidroxilación, sin embargo los puntos límite de temperatura, en la interfaz de los procesos térmicos son cruciales en las mediciones cuantitativas, el cambio de las condiciones de difusión da como resultado la superposición de las zonas de temperatura y complica la elección de los puntos límite. Del mismo modo hay que tener en cuenta que los ensayos gravimétricos de

adsorción de agua, se hicieron bajo la suposición de que cada molécula de agua adsorbida en la monocapa tendrá una interacción puente hidrógeno con un solo grupo silanol, lo cual podría llevar a sobre estimar el valor real. No obstante, podemos decir que los resultados obtenidos, por ambas técnicas, son superiores a los reportados por Munguía-Cortés (2018); Ojeda-López (2015) y Kozlova (2010) para materiales similares, con procesos de calcinación convencional, lo cual indica que el material calcinado a menor temperatura y por menor tiempo, presenta mayor disponibilidad y concentración de grupos OH, que pueden ser utilizados para intercambios o anclaje de otras especies químicas.

3.2 S300-amin

FTIR. La Figura 5 muestra los espectros infrarrojos del agente funcionalizante (APTES puro) y de las partículas de SBA-15 sin funcionalizar y funcionalizada con APTES. En el gráfico se observa una banda ancha de baja frecuencia centrada en 3400 cm⁻¹ en el espectro de la muestra S300, la cual se atribuye a las vibraciones de estiramiento simétrico de los grupos OH del soporte, que interactúan entre sí o con moléculas de agua fisisorbida, a través de enlaces puente hidrógeno, corroborando la presencia de grupos silanoles superficiales en la estructura mesoporosa de la sílice. Tras la incorporación de los grupos aminopropilo, los grupos silanoles se consumen debido al anclaje químico con del agente funcionalizante, notándose una disminución en la banda de referencia para la muestras S300-amin.

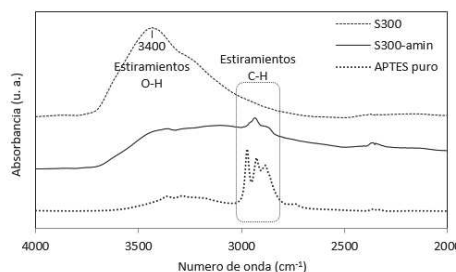


Figura 5: Espectros FTIR de las muestras S300, S300-amin y APTES (puro).

Por otro lado también es posible observar en la muestra S300-amin, la aparición de las bandas entre 2800-3000 cm⁻¹, asociadas a los

estiramientos simétricos C-H, denotando la existencia de grupos aminopropilo, que no se encuentran presentes en la muestra S300, pero que sí pueden ser identificados en el espectro del agente funcionalizante puro.

CARGA DE AMINA. La carga de amina en la muestra S300-amin, fue estudiada por análisis termogravimétrico en flujo de aire. El termograma se presenta en la Figura 6, donde es posible observar un 24,3% de pérdida de peso, entre los 180°C y 550°C, la cual puede ser atribuida a la degradación de la amina anclada (rango corroborado por análisis térmico diferencial).

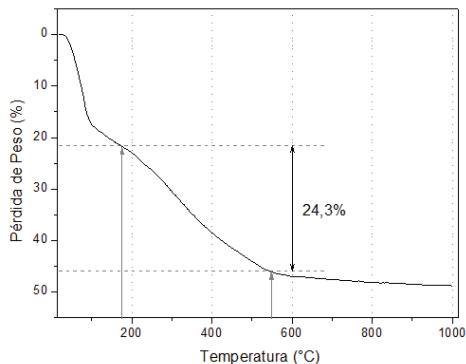


Figura 6: Termograma muestra S300-amin.

Dado que las partículas modificadas de SBA-15 se lavaron vigorosamente con solventes luego del proceso de impregnación, cualquier molécula de 3-aminopropiltrióxido de silano, no unida químicamente a la superficie de la sílice SBA-15, debe haber sido eliminada, lo cual nos permite estimar una relación molar de anclaje de 0,4 mol APTES:1,0 mol SiO₂, admitiendo que la descomposición térmica corresponde a los grupos aminopropilo, de peso molecular 58 (-CH₂CH₂CH₂NH₂). Teniendo en cuenta que la carga molar original con respecto a la sílice inicial fue mayor (1,0:1,0), este resultado podría indicar la carga máxima que se puede alcanzar en el material S300 para la incorporación del agente funcionalizante.

3.3 CAPTURA DE CO₂

Las isothermas de adsorción de CO₂ a 25°C, sobre el material funcionalizado y sin funcionalizar son comparadas en la Figura 7. La muestra S300-amin muestra un importante incremento a

presiones menores a 0,1 atm (~80 Torr) y un incremento gradual para presiones mayores a 0,1 atm. Se sabe que la alta capacidad de adsorción que muestra la isoterma a baja presión es causada por la reacción química entre el CO₂ y los grupos amino (-NH₂), Vilarrasa-García (2014), mientras que el aumento gradual que se observa luego de la rodilla de la curva, es atribuido a la adsorción física del CO₂ en la muestra, adquiriendo un comportamiento similar al de la muestra S300. Extrapolando los datos obtenidos a 1 atm la cantidad de CO₂ adsorbida sobre el material funcionalizado alcanzaría los 1,56 mmol/g, es decir un 25% más que sobre el material sin funcionalizar (1,25 mmol/g).

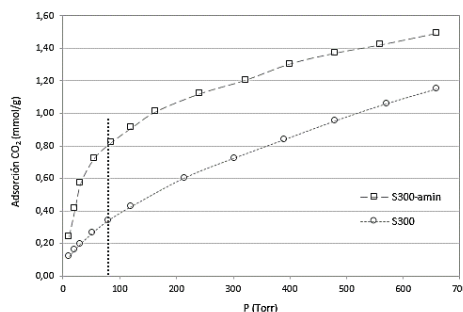


Figura 7: Isothermas de adsorción de CO₂ a 25°C de las muestras S300 y S300-amin.

Por otro lado, considerando la condición relacionada a los gases de combustión industrial donde la concentración del CO₂ es ~15%v y asumiendo un comportamiento ideal, la presión parcial del CO₂ podría ser cercana a 0,15 atm, para la operación de un sistema de captura. Bajo esta condición un adsorbente modificado como el S300-amin presenta 2,2 veces más capacidad de captura de CO₂ que el material original (0,89 contra 0,41 mmol CO₂/g).

En base a estos resultados y comparando con los publicados por Yu (2012), podemos asegurar que el material S300-amin presenta un excelente desempeño para ser utilizado como adsorbente de CO₂.

4 CONCLUSIÓN

El anclaje de APTES sobre la superficie de partículas de SBA-15, obtenidas de un proceso de calcinación súbito, a menor temperatura y con

menor tiempo de exposición, fue llevado a cabo con éxito. Se obtuvieron resultados muy alentadores para utilizar este material como adsorbente de CO₂, ya que la técnica de eliminación del surfactante permite preservar un mayor número de grupos silanoles superficiales, lo cual conduce a la incorporación de una mayor cantidad de amina y consecuentemente una mayor capacidad de adsorción de CO₂. Investigaciones futuras se centrarán en el desarrollo de una aplicación práctica para el tratamiento de gases de combustión industrial.

5 REFERENCIAS

- Aramayo, I., Vassallo G., Serrano M., Cuesta Zapata, P., Acosta D., Parentis M. *Influencia de una calcinación súbita sobre el material SBA-15*. XXI Congreso Argentino de Catálisis y X Congreso de Catálisis del Mercosur. Trabajo #195, 2019.
- Aramayo, I., Vassallo G., Serrano M., Acosta D., Parentis M. *Separación óptima del surfactante en nanopartículas de sílice mesoporosa (tipo SBA-15) para aplicaciones farmacéuticas*. Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales - 18° SAM-CONAMET, 1189-1192, 2018.
- Benamor T., Laure M., Bénédicte L., Claire M. *Flash Induction Calcination: A Powerful Tool for Total Template Removal and Fine Tuning of the Hydrophobic/Hydrophilic Balance in SBA-15 Type Silica Mesoporous*. *Materials. Microporous and Mesoporous Materials*, 147, 334–342, 2012.
- Kozlova, S., Sergey D. *Post-Synthetic Activation of Silanol Covering in the Mesostructured Silicate Materials MCM-41 and SBA-15*. *Microporous and Mesoporous Materials*. 133, 124–133, 2010.
- Kruk, Michal, Mietek J., Chang H., Ryong R. *Characterization of the Porous Structure of SBA-15*. *Chemistry of Materials*, 12, 1961–1968, 2000.
- Luan, Z., Fournier J., Wooten J., Miser D. *Preparation and Characterization of (3-Aminopropyl)Triethoxysilane-Modified Mesoporous SBA-15 Silica Molecular Sieves*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 83, 150–158, 2005.
- Munguía-Cortés, L., Pérez-Hermosillo I., Ojeda-López R. *APTES-Functionalization of SBA-15 Using Ethanol or Toluene: Textural Characterization and Sorption Performance of Carbon Dioxide*. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 61, 273-281, 2018.
- Ojeda-López, R., Pérez-Hermosillo I., Esparza-Schulz J., Cervantes-Urbe A. *SBA-15 Materials: Calcination Temperature Influence on Textural Properties and Total Silanol Ratio*. *Adsorption*, 21, 659–669, 2015.
- Thommes M., Katsumi K., Neimark A. *Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report)*. *Pure and Applied Chemistry*, 87, 1051–1069, 2015.
- Vilarrasa-García, E., Cecilia J., Santos S. *CO₂ Adsorption on APTES Functionalized Mesocellular Foams Obtained from Mesoporous Silicas*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 187, 125–134, 2014.
- Wang, L., Yang R. *Increasing Selective CO₂ Adsorption on Amine-Grafted SBA-15 by Increasing Silanol Density*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 21264–21272, 2011.
- Yu, C., Chih-Hung H., Chung-Sung T. *A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption*. *Aerosol and Air Quality Research*, 12, 745–769, 2012.
- Zhao, D. *Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores*. *Science*, 279, 548–552, 1998.