

## MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE SÍLICE MESOPOROSA PARA ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub>

*Susana Terreros<sup>1\*</sup>, Diego Camargo<sup>1</sup>, Farid Chejne<sup>1</sup>, Elizabeth Pabón<sup>2\*</sup>*

1: Escuela de Procesos y Energía, Facultad de Minas. Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia

2: Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia

\* Contacto: epabon@unal.edu.co

### RESUMEN

La impregnación de compuestos nitrogenados es una de las técnicas más empleadas para realizar modificación con grupos básicos en materiales adsorbentes, generando aumento en la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>. En el presente trabajo se estudia el proceso de impregnación de compuestos nitrogenados, sobre polvos de sílice. Los polvos de sílice mesoporosa fueron sintetizados por el método sol-gel, usando como fuente de silicio el silicato de sodio, y como agente director de estructura el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB). Los polvos de sílice fueron preparados por impregnación húmeda por exceso con dos compuestos nitrogenados, hidroxipiridina y urea. El área superficial y la distribución de tamaño de poro se determinó por fisisorción de N<sub>2</sub> obteniendo área superficial de las muestras entre 340 y 600 m<sup>2</sup>/g, volumen de poro entre 0,20 – 0,80 cm<sup>3</sup>/g, y el diámetro de poro entre 6-10 nm. La morfología se analizó por SEM y las propiedades estructurales fueron estudiadas por FTIR y DRX. La modificación superficial de la sílice mesoporosa con hidroxipiridina y urea permite incrementar la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> en comparación con polvos de sílice mesoporosos no impregnados.

**Palabras Clave:** *Sílice, Modificación, Adsorción, CO<sub>2</sub>.*

### ABSTRACT

Impregnation of nitrogen compounds is one of the most widely used techniques for modifying basic groups in adsorbent materials, generating increased of CO<sub>2</sub> adsorption capacity. In this paper we study the impregnation process of nitrogen compounds on silica powders. The mesoporous silica powders were synthesized by sol-gel method, using sodium silicate as silica source, and cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) as the structure directing agent. The silica powders were prepared by excess wet impregnation with two nitrogen compounds, hydroxypyridine and urea. The surface area and pore size distribution was determined by physisorption of N<sub>2</sub> (-176°C) obtaining surface area of the samples between 340-600 m<sup>2</sup>/g, pore volume between 0,20–0,80 cm<sup>3</sup>/g and pore diameter between 6-10nm. The morphology was analyzed by SEM and structural properties were studied by FTIR and DRX. Surface modification of the mesoporous silica with urea and hydroxypyridine allows increased CO<sub>2</sub> adsorption capacity compared to mesoporous silica powders unimpregnated.

**Keywords:** *Silica, Modification, Adsorption, CO<sub>2</sub>.*

## **1 INTRODUCCIÓN**

En la actualidad, la preservación del medio ambiente es un tema que a nivel mundial está impulsando cada vez más la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías y avances para obtener procesos industriales más amigables con el medio ambiente. Este fenómeno se da por el aumento presentado en las concentraciones presentes en el medio ambiente de los gases de efecto invernadero, entre los cuales encontramos el CO<sub>2</sub> como uno de los principales causantes del deterioro de la capa de ozono [1-3].

Las principales tecnologías existentes a escala industrial para la captura de CO<sub>2</sub> están basadas en procesos de absorción en los que se emplean líquidos absorbentes con grupos amino; los cuales presentan desventajas significativas, como son la evaporación y corrosividad de las aminas empleadas, la degradación de estos compuestos en presencia de oxígeno y la gran cantidad de energía necesaria para su regeneración [2]. La utilización de sólidos adsorbentes regenerables es una alternativa potencialmente válida, para la captura de CO<sub>2</sub> en los gases de combustión de centrales térmicas frente a los líquidos absorbentes. Cada día se desarrollan nuevas técnicas y materiales para volver más eficiente esa captación de CO<sub>2</sub>, materiales como los carbones activados, zeolitas y sílices son algunos que podrían cumplir con esa necesidad que se requiere. Una técnica prometedora para retener selectivamente el CO<sub>2</sub> es la incorporación de compuestos orgánicos con grupos amino a la estructura porosa de los sólidos adsorbentes [4-12].

Uno de los objetivos de este trabajo es sintetizar sílice mesoporosa modificada superficialmente con compuestos nitrogenados para la adsorción de CO<sub>2</sub>, a través de un protocolo de síntesis de sílice mesoporosa, una impregnación de los compuestos nitrogenados en la superficie de la sílice y una posterior caracterización de las propiedades texturales y la capacidad de adsorción del material. Los compuestos usados para la impregnación de la sílice mesoporosa sintetizada fueron urea e hidroxipiridina en diversos porcentajes en peso.

## **2 MATERIALES Y MÉTODOS**

### **2.1 Materiales**

Los reactivos utilizados en la síntesis de los polvos de sílice mesoporosa fueron silicato de sodio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) de Spin S.A., bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) (Merck) y ácido clorhídrico (Merck). Para la impregnación de la sílice se utilizó 2-hidroxipiridina (Merck), urea (Carlo Erba Reagent) y se utilizó como solvente etanol (Scharlou).

### **2.2 Síntesis, impregnación y caracterización**

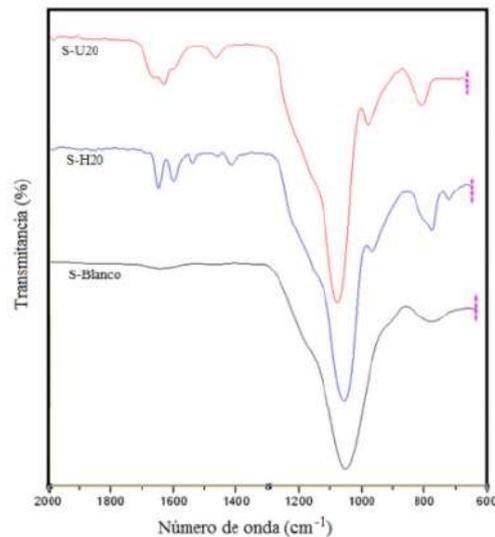
Para la síntesis del material de sílice, se disuelve cierta cantidad de silicato de sodio en agua destilada para obtener una concentración de solución del 5% p, con respecto al SiO<sub>2</sub>. Cierta cantidad de CTAB se agrega en 40 mL de HCl 2M y 40 mL de H<sub>2</sub>O en un beaker. Las cantidades de silicato de sodio y CTAB se agregan cumpliendo con la relación molar (SiO<sub>2</sub>:CTAB =1:0.156) siguiendo el procedimiento realizado por Zhou y col. [8]. La mezcla obtenida se deja agitando por 10 minutos y luego en reposo a temperatura ambiente por 12 horas. Luego, se filtra y lava con agua destilada. El material obtenido se seca a 80°C y calcinado a 600°C por 3h con velocidad de calentamiento de 1°C/min [9].

La modificación de la sílice mesoporosa con compuestos nitrogenados (hidroxipiridina o urea) se realizó mediante impregnación húmeda en exceso. Primero se preparó una solución con el compuesto nitrogenado y etanol, agregando una cantidad de 2-hidroxipiridina necesaria para obtener una relación en peso entre esta y la sílice de 20%. Después de tener una solución homogénea de etanol-2-hidroxipiridina se agrega la cantidad necesaria de sílice mesoporosa sintetizada para cumplir con la relación en peso antes mencionada. La mezcla obtenida se somete a agitación y es calentada 40°C (baño de aceite) por 1 hora y luego se deja envejecer a esa misma temperatura sin agitación, hasta evaporar todo el solvente de la solución y obtener la muestra impregnada [10].

Las muestras de sílice y sílice impregnada fueron caracterizadas por análisis térmico, realizado usando un equipo LINSEIS STA PT1600 usando atmósfera de N<sub>2</sub> a razón de 50 cm<sup>3</sup>/min, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Asimismo, la caracterización textural de los materiales se realizó por fisisorción de N<sub>2</sub> usando un equipo Micromeritics ASAP 2020 a -196°C, El área superficial fue evaluada por el modelo lineal BET y distribución de tamaño de mesoporo por el modelo BJH. Para elucidar la presencia de grupos funcionales en la superficie del material absorbido se realizó análisis de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier y reflectancia difusa (DRIFT) en un equipo Perkin Elmer *Spectrum two* con 128 *scans* y una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>.

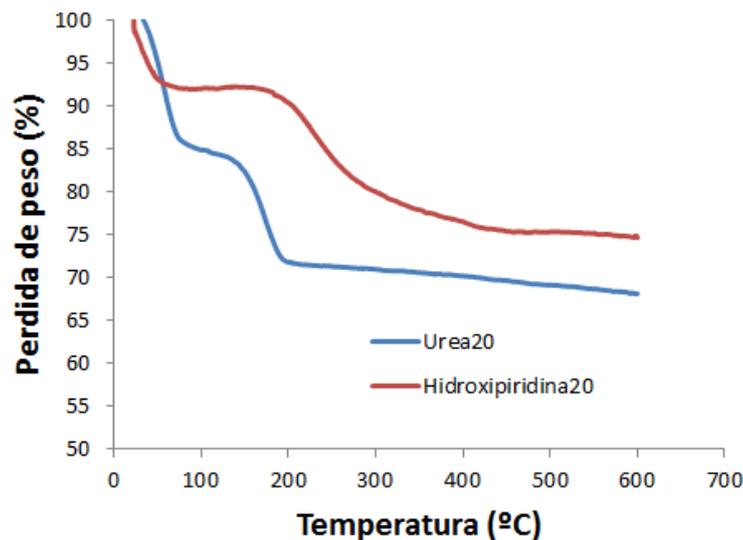
### 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La incorporación de compuestos orgánicos con grupos amino a la estructura porosa de los sólidos adsorbentes otorga interacciones fuertes específicas para la adsorción de moléculas ácidas de CO<sub>2</sub>. La incorporación de los grupos amino en los materiales porosos se realizó por impregnación, consistente en la unión física, por fuerzas de *Van der Waals* entre las moléculas orgánicas introducidas y las paredes silíceas del soporte empleado. La inmovilización de los grupos amino sobre un soporte sólido evita el proceso de evaporación, incrementando la estabilidad térmica de los adsorbentes. En la Figura 1 se muestra un espectro DRIFT de la sílice y las sílices impregnadas con 2-hidroxipiridina y urea. Al comparar los espectros, se evidencia la presencia de grupos amino en las muestras de sílice impregnadas, que corresponden a las bandas entre 1600-1700 cm<sup>-1</sup> atribuida a la vibración C-C [2], y la banda asignada aprox. 1422 cm<sup>-1</sup> corresponde a la absorción C=N. la banda en 1100 cm<sup>-1</sup> muestra la presencia del enlace (Si-O) característica de soportes de sílice [11].



**Figura 1.** DRIFT de sílice y sílice impregnada con 2-hidroxipiridina (S-H20) y urea (S-U20)

Las muestras de sílice fueron impregnadas con 10, 20 y 30% en peso de hidroxipiridina/sílice y urea/sílice. En forma general la sílice impregnada con hidroxipiridina muestra pérdidas en masa notoria entre 50 y 104°C debido a la pérdida de humedad y solventes. La segunda etapa de pérdida de peso corresponde al 18% en el rango entre 178 y 250°C debido a la eliminación de compuestos orgánicos en este caso a la hidroxipiridina. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 2, para una muestra típica de sílice con 2-hidroxipiridina al 20%. Asimismo, para la sílice impregnada con urea se muestran pérdidas de masa entre 55 y 100°C por pérdida de humedad y solventes y entre 143 y 190°C debido a la eliminación de la urea, representando un 19% de la masa inicial.



**Figura 2.** TGA muestra impregnada con 2-hidroxipiridina 20% p y urea 20% p

Teniendo en cuenta que las muestras impregnadas con los compuestos nitrogenados presentan características térmicas y estructurales similares, en este trabajo se caracterizó el análisis textural

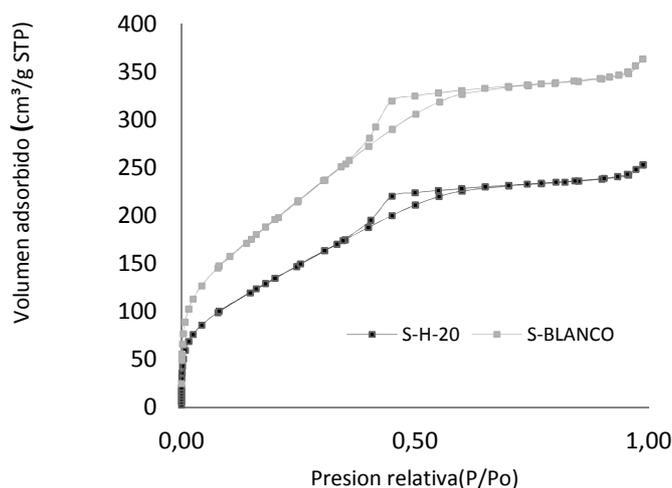
sólo para las muestras de 2-hidroxipiridina, debido a que en la revisión bibliográfica se encuentra que materiales silíceos impregnados con moléculas aminadas de bajo peso molecular son inestables y muestran un descenso continuo en la capacidad de adsorción en ciclos sucesivos.

En esta investigación, las sílices obtenidas presentan áreas superficiales de aproximadamente 700 m<sup>2</sup>/g y diámetro de poro de 3 nm. Estos materiales presentan características similares a los obtenidos por Zhou y col.[8]. Asimismo, la distribución de diámetro de poro es estrecha, característica que la hace potencialmente útil en aplicaciones de adsorción y catálisis. Las características superficiales de la sílice mesoporosa y de la sílice impregnada con hidroxipiridina fueron determinadas usando el modelo BET que se presentan en la Tabla 1.

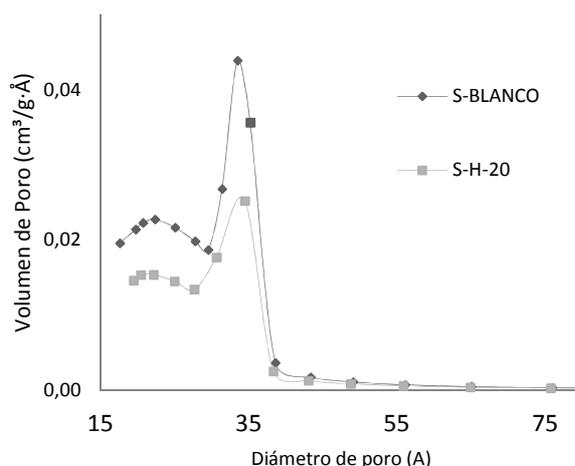
**Tabla 1.** Propiedades de textura

MUESTRA	Area Superficial (S <sub>BET</sub> ) m <sup>2</sup> /g	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de Poro (Å)
S-BLANCO	739.6	0,59	29.3
S-H-20	512.0	0,37	31.3

El procedimiento de impregnación de 2-hidroxipiridina sobre la superficie de la sílice redujo un 30 % el área superficial del material. Trabajos similares reportan que una impregnación con grupos amino en el mismo porcentaje generan cerca del 38% de pérdida de área superficial [10]. Las isotermas de adsorción-desorción y la distribución de tamaño de poro se muestran en la Figura 3 para una muestra típica de sílice y sílice impregnada con hidroxipiridina. El proceso de impregnación de la 2-hidroxipiridina no modifica el tamaño de poro, pero genera una disminución en el volumen de poro (figura 3b) asociado a una obstrucción de poros, que genera reducción en la capacidad de adsorción del material y por ende en una disminución en el área superficial.



a)



b)

**Figura 3. a)** Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para sílice (S) y sílice funcionalizada con hidroxipiridina (SH). **b)** Distribución de tamaño de poro de sílice y sílice funcionalizada (SH)

El reciente desarrollo de materiales mesoestructurados con elevada superficie específica, sobre la que se pueden anclar numerosos grupos funcionales amino, y que poseen una estructura porosa con un tamaño y volumen de poro elevado, que permite una rápida transferencia de materia por su interior, ha motivado que en los últimos años se esté dedicando un importante esfuerzo investigador en la preparación de materiales mesoporosos funcionalizados con grupos amino para su aplicación como adsorbentes en la captura selectiva de CO<sub>2</sub> [6-13]. La funcionalización con compuestos nitrogenados, sobre soportes de sílice mesoporosa con áreas superficiales entre 450-600 m<sup>2</sup>/g han permitido obtener capacidades de adsorción de CO<sub>2</sub> desde corrientes gaseosas hasta de 140 mg/g [10,12]. Estos resultados muestran el potencial de adsorción de CO<sub>2</sub> que poseen los soportes mesoporosos de sílice funcionalizados en este trabajo.

#### 4 CONCLUSIONES

La búsqueda de nuevos materiales adsorbentes de elevada selectividad para la captura del CO<sub>2</sub> sigue siendo una prioridad científica relevante y un objetivo de gran alcance en el sector tecnológico. Se obtuvo un material silíceo mesoporoso al que se le incorporaron grupos amino, mediante la funcionalización con 2-hidroxipiridina que lo hace un material potencial para captura de CO<sub>2</sub>.

#### 5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ana Patricia Noguera de Echeverri, "Preludio en tono menor:Emergencias del Pensamiento ambiental," *ISEE Publicación Ocasional*, pp. 1-9, 2009.
2. M. G. Plaza, C. Pevida, a. Arenillas, F. Rubiera, and J. J. Pis, "CO<sub>2</sub> capture by adsorption with nitrogen enriched carbons," *Fuel*, vol. 86, no. 14, pp. 2204-2212, 2007.
3. M. Sugiyama, "Climate change mitigation and electrification," *Energy Policy*, vol. 44, pp. 464-468, 2012.

4. Z. Yong, V. Mata, and a Rodrigues, "Adsorption of carbon dioxide at high temperature - A review," *Separation and Purification Technology*, vol. 26, no. 2–3, pp. 195–205, 2002.
5. A. L. Chaffee, G. P. Knowles, Z. Liang, J. Zhang, P. Xiao, and P. a. Webley, "CO<sub>2</sub> capture by adsorption: Materials and process development," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 1, no. 1, pp. 11–18, 2007.
6. J. a. Thote, K. S. Iyer, R. Chatti, N. K. Labhsetwar, R. B. Biniwale, and S. S. Rayalu, "In situ nitrogen enriched carbon for carbon dioxide capture," *Carbon*, vol. 48, no. 2, pp. 396–402, 2010.
7. C. Pevida, T. C. Drage, and C. E. Snape, "Silica-templated melamine–formaldehyde resin derived adsorbents for CO<sub>2</sub> capture," *Carbon*, vol. 46, no. 11, pp. 1464–1474, 2008.
8. Y. Zhou, X. Li, and Z. Chen, "Rapid synthesis of well-ordered mesoporous silica from sodium silicate," *Powder Technology*, vol. 226, pp. 239–245, 2012.
9. Z.-G. Shi, Y.-Q. Feng, L. Xu, S.-L. Da, and Y.-Y. Ren, "Synthesis of a silica monolith with textural pores and ordered mesopores," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 68, no. 1–3, pp. 55–59, 2004.
10. Z. Zhang and Y. Wang, "Development of silica-gel-supported polyethylenimine sorbents for CO<sub>2</sub> capture from flue gas," vol. 58, no. 8, pp. 22–27, 2012.
11. R. L. Derosa and J. A. Trapasso, "Poly ( ethylene glycol ) interactions with alumina and silica powders determined via DRIFT," *Journal of Materials Science*, vol. 7, pp. 1079–1082, 2002.
12. E. R. Monazam, L. J. Shadle, D. C. Miller, H. W. Pennline, D. J. Fauth, J. S. Hoffman, and M. L. Gray, "Equilibrium and kinetics analysis of carbon dioxide capture using immobilized amine on a mesoporous silica," *AIChE Journal*, vol. 59, no. 3, pp. 923-935, 2013.