

## FUNCIONALIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN MATERIAL A BASE DE ZIRCONIA PARA LA ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub>

María Pereira<sup>1\*</sup>, Wander Vasconcelos<sup>2</sup>, Débora Guimarães<sup>3</sup>, Jéssica Notório<sup>4</sup>

1: Ingeniera metalúrgica, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia

2: Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, Brasil

3: Magíster en Ingeniería de Materiales, Universidad Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, Brasil

4: Doctora en Ingeniería Química, Universidad Federal de Minas de Gerais. Belo Horizonte, Brasil

\* E-Mail: mafeps9511@gmail.com

### RESUMEN

El alcance de esta investigación fue estudiar la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> del dióxido de zirconio, modificando su superficie con alquilaminas. La funcionalización de la ZrO<sub>2</sub> fue hecha con los reactivos: Monoetanolamina (MEA), Dietanolamina (DEA), Trietanolamina (TEA) y Polietilenimina (BPEI). Confirmando la presencia de estas aminas en la superficie de la zirconia por medio del ensayo FT-IR, al advertirse la presencia del grupo funcional C-N en las bandas generadas en los espectros para cada muestra. Se caracterizó el material en cuanto a su capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> a través de termogravimetría, donde los resultados estimaron una eficiencia de adsorción en el siguiente orden: BPEI>MEA>DEA>TEA> SIN AMINA, comportamiento debido a la cantidad de N en la superficie de cada muestra capaz de formar una mayor cantidad de enlaces con los átomos de CO<sub>2</sub> y también al impedimento estérico que se hace más fuerte con el aumento del tamaño de la molécula funcionalizante. Por último, se estudió la cinética, los datos experimentales fueron modelados utilizando el pseudo modelo de primer y segundo orden de las ecuaciones Langergren, lo que reveló que el modelo de cinética de pseudo segundo orden se ajustaba bien a los datos de cinética de adsorción de CO<sub>2</sub> en la zirconia.

**Palabras clave:** Zirconia, aminas, funcionalización, adsorción.

### FUNCTIONALIZATION AND CHARACTERIZATION OF A ZIRCONIA-BASED MATERIAL FOR THE ADSORPTION OF CO<sub>2</sub>

### ABSTRACT

The scope of this project was to study the capture capacity of CO<sub>2</sub> using zirconium dioxide with modification of its surface with alkylamines. Functionalization of ZrO<sub>2</sub> with amines was done using the reagents: Monoethanolamide (MEA), Diethanolamine (DEA), Triethanolamine (TEA) and Polyethyleneimine (BPEI). The presence of these amines on the surface of the zirconia was confirmed by means of the FT-IR assay, when the presence of functional groups C-N was detected

in the bands generated in the spectra for each sample. The material was characterized in terms of its CO<sub>2</sub> adsorption capacity through thermogravimetry, where the results argued an adsorption efficiency in the following order: BPEI> MEA> DEA> TEA> SIN AMINA. This reaction is due to the amount of N at the surface of each sample that can form a greater number of bonds with the CO<sub>2</sub> atoms and also the steric hindrance that is stronger with the increase in the size of the functionalizing molecule. Finally, the kinetics was studied and the experimental data were modeled using the pseudo first and second order model of the Langergren equations, which revealed that the pseudo second order kinetic model fitted well with the kinetic data of CO<sub>2</sub> adsorption in zirconia.

**Keywords:** Zirconia, amines, functionalization, adsorption.

## 1. INTRODUCCIÓN

La cantidad de emisiones de CO<sub>2</sub> es cada vez más preocupante, ya que superan la capacidad de reciclaje que tiene la naturaleza a través de la fotosíntesis, trayendo graves problemas como el cambio climático, aumento de la temperatura media y acidificación de los océanos. La captura de CO<sub>2</sub> también es importante vista como una oportunidad para crear nuevos mercados en el sector industrial, ya que posee múltiples aplicaciones. La adsorción de CO<sub>2</sub>, por medio de óxidos inorgánicos que contienen aminas ha motivado innumerables investigaciones, debido a su excelente selectividad para el CO<sub>2</sub> y buena estabilidad térmica y química, además de ser fácilmente elaborados y reciclables, características que tornan estos materiales potencialmente aplicables a gran escala [1,2].

## 2. METODOLOGÍA

La funcionalización del óxido de zirconio fue hecha por impregnación por vía húmeda. La alícuota con la muestra permaneció en agitación en una solución de amina durante 24 horas. En secuencia la muestra fue filtrada, lavada con etanol y secada en una estufa a 100 °C por 48 horas. Después del secado, el material fue nuevamente caracterizado en cuanto a su capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> a través de análisis termogravimétricos. Se realizaron pruebas de FT-IR para confirmar la presencia de grupos amino en las muestras de zirconia. El área superficial específica de las muestras fue determinada por el método BET.

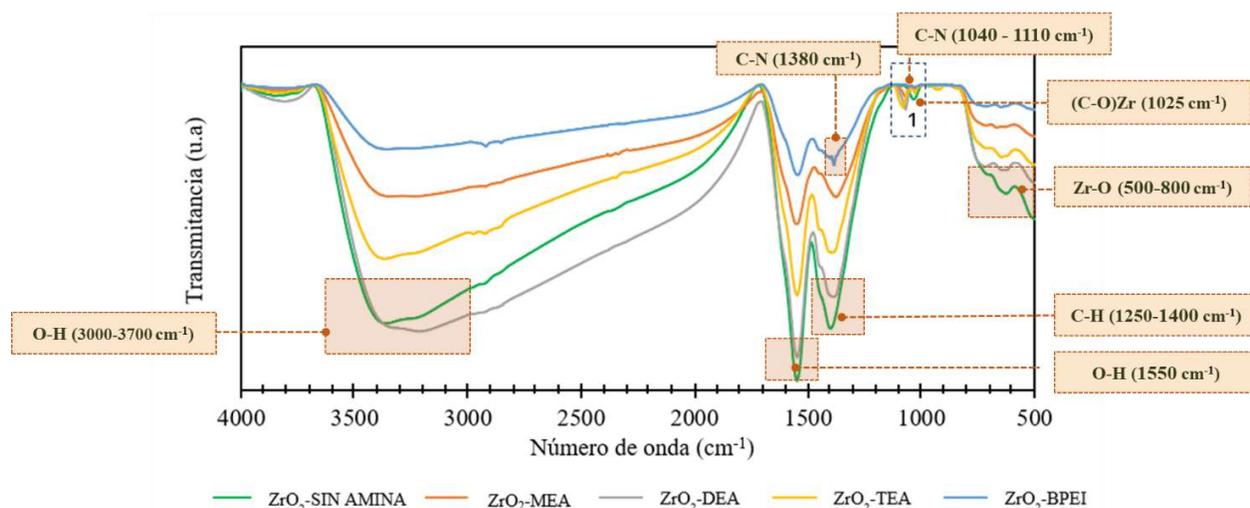
Para los ensayos de termogravimetría se realizó desgasificación y limpieza de la muestra por medio de su calentamiento de 30 °C a 150 °C con una tasa de crecimiento de 10 °C/min, permaneciendo después 30 min a temperatura de 150 °C y posteriormente enfriamiento hasta los 30°C iniciales. A lo largo de la desgasificación se mantuvo un flujo de nitrógeno gaseoso de 50 ml / min. Posteriormente, la adsorción de dióxido de carbono a 30 °C por 60 min con flujo de gas CO<sub>2</sub> de 50 ml / min. Se evaluó la masa inicial y final de la etapa de adsorción, cual aumento corresponde a la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido que se calculó como mg de CO<sub>2</sub> por g de muestra.

Para el estudio de la cinética se utilizaron los datos obtenidos en el ensayo de termogravimetría junto con las ecuaciones del modelo de Langergren. Se realizaron los cálculos por el modelo de pseudo primer y pseudo segundo orden. El análisis se basó en el coeficiente de correlación R<sup>2</sup> y en la comparación de los valores de q<sub>e</sub> experimentales obtenidos en la TG con los valores q<sub>e</sub> calculados a partir del modelo. Obteniéndose el valor de la constante de velocidad de adsorción (K) y la capacidad de adsorción en el equilibrio para cada material trabajado (q<sub>e</sub>).

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

#### 3.1. Funcionalización con aminas

En la Figura 1 se observan los espectros de infrarrojo de todas las muestras. En las bandas situada entre  $1040$  y  $1110\text{ cm}^{-1}$  es posible ver el cambio en el espectro de los materiales funcionalizados con MEA, DEA y TEA producto de la vibración de estiramiento del grupo C-N, mientras que para el espectro de la muestra con BPEI, esta misma banda se aprecia en aproximadamente  $1380\text{ cm}^{-1}$ , demostrando la presencia de los grupos amina en la superficie del material mesoporoso. Diferentes números de onda se utilizaron, debido a que pequeñas diferencias en la estructura y constitución de las moléculas dan lugar a variaciones importantes en los máximos de absorción.

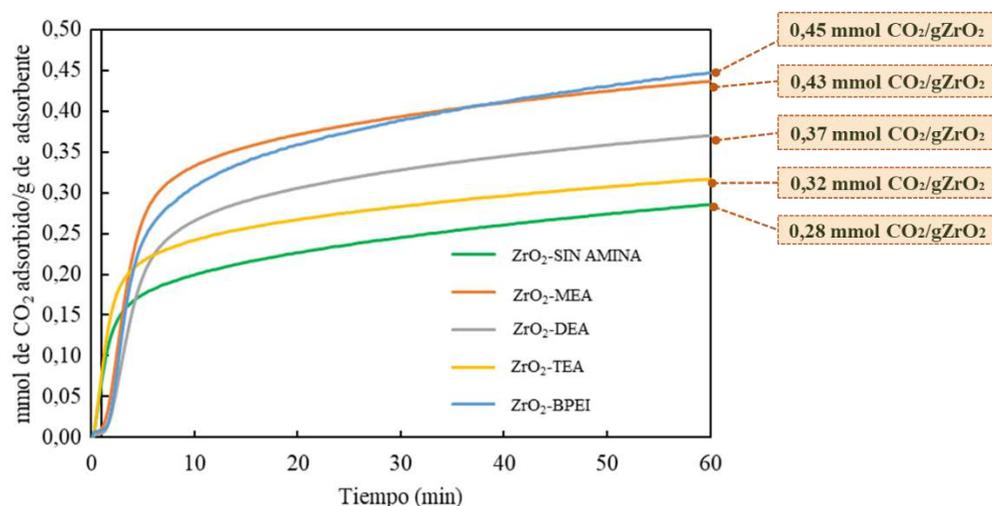


*Figura 1. Espectro de infrarrojo (FT-IR) de las muestras de zirconia antes y después de la funcionalización con diferentes reactivos.*

#### 3.2. Efecto de los reactivos MEA/DEA/TEA/BPEI en la variación de la capacidad de adsorción de $\text{CO}_2$

Los óxidos metálicos tienen la desventaja de una baja tasa de selectividad de  $\text{CO}_2$ , además de una débil interacción con él, y para superar esas dificultades, la superficie de los sólidos se modifica con alquilaminas, que poseen elevada afinidad con el  $\text{CO}_2$  [3], lo cual fue verificado en los resultados obtenidos en la Figura 2.

La mayor adsorción en cuanto a la zirconia funcionalizada con amina primaria, secundaria y terciaria fue presentada por la muestra con MEA, seguido de la DEA y por último la TEA con  $0,43$ ,  $0,37$  y  $0,32$  mmol de  $\text{CO}_2$  adsorbido por g de  $\text{ZrO}_2$  respectivamente, en relación con la zirconia sin amina con un valor de  $0,28$  mmol de  $\text{CO}_2$  adsorbido por g de  $\text{ZrO}_2$ . El comportamiento de estas tres muestras funcionalizadas es debido al efecto de impedimento estérico, el cual es mayor en las aminas terciarias por el tamaño superior de la molécula que imposibilita su movimiento, mientras que las aminas primarias son más eficientes [4].



**Figura 2.** Curvas termogravimétricas de las muestras de zirconia antes y después de la funcionalización con diferentes reactivos (MEA, DEA, TEA y BPEI).

Cuanto mayor es el número de átomos de nitrógeno en la amina, mayor es la disponibilidad de que existan pares de electrones libres para que se enlacen a los átomos del CO<sub>2</sub> [5]. Por eso se implementó el reactivo BPEI que contiene en su estructura grupos amino que pueden ser primarios, secundarios o terciarios, con 0,447 mmol de CO<sub>2</sub> adsorbido por g de ZrO<sub>2</sub>. Se esperaba un incremento más significativo en la captación de CO<sub>2</sub>, sin embargo, el gran tamaño de la molécula produjo la pérdida del área útil (Tabla 1).

**Tabla 1.** Área superficial específica de las muestras antes y después de la funcionalización.

Muestra	Área superficial específica m <sup>2</sup> /g	mg CO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> de muestra	% Aumento de adsorción de CO <sub>2</sub> en comparación con muestra sin amina
SIN AMINA	160,81	0,078	-
MEA	159,55	0,120	54%
DEA	147,96	0,110	32%
TEA	151,30	0,092	14%
BPEI	136,87	0,144	58%

En la Tabla 1 también se observa la densidad de adsorción de CO<sub>2</sub> (mg CO<sub>2</sub> / m<sup>2</sup>) que presenta cada muestra y cuyo parámetro expone qué material tiene una mayor cantidad de sitios activos para adsorción. La muestra con BPEI es capaz de adsorber una mayor cantidad de CO<sub>2</sub> en un área más reducida, y luego de mayor a menor adsorción están MEA, DEA, TEA y ZrO<sub>2</sub> sin amina.

### 3.3. Estudio cinético de adsorción

El tiempo de equilibrio para cada muestra fue de 1 hora, el cual es establecido en el momento en que la variación de la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido cambia menos del 0,2% por minuto [6].

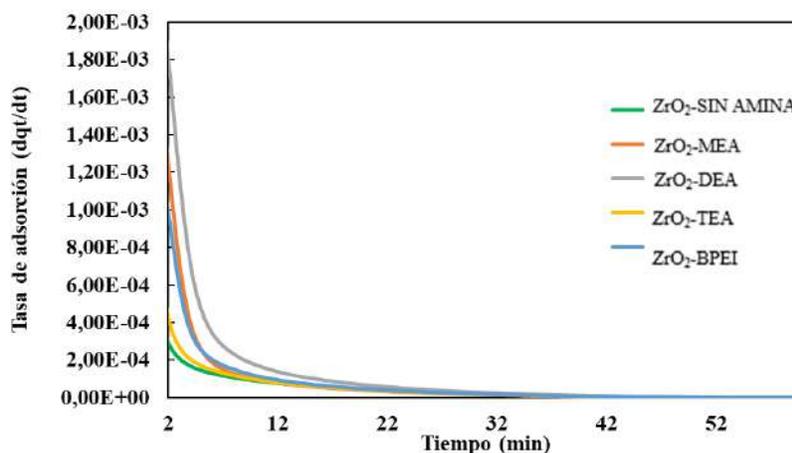
Para el modelo de pseudo primer orden el gráfico se obtiene de log (q<sub>e</sub>-q<sub>t</sub>) en función del tiempo, donde la intersección es log q<sub>e</sub> y la inclinación es k<sub>1</sub>. Ahora, para el modelo de pseudo segundo

orden el gráfico lineal de  $t / q_t$  en función del tiempo, tiene  $1 / q_e$  como inclinación y  $1 / k_2 q_e^2$  como el intercepto. Los valores de  $R^2$  varían de 0,835 a 0,869 y 0,993 a 0,997 respectivamente. En cuanto los valores experimentales  $q_e$  comparados con los valores calculados a partir del modelo, están más cercanos para el modelo de pseudo segundo orden y por ende su % de error es menor (ver Tabla 2), lo que indica la aplicabilidad de este último modelo para describir la cinética de adsorción de  $CO_2$  en la zirconia.

**Tabla 2.** Parámetros del modelo cinético de pseudo primer y segundo orden para las muestras.

Temperatura ensayo (30 °C)	Modelo cinético pseudo primer orden			Modelo cinético pseudo segundo orden		
	$K_1(\text{min}^{-1})$	$R^2$	% Error $q_e$	$K_2 (\text{m}g\text{g}^{-1} \text{min}^{-1})$	$R^2$	% Error $q_e$
SIN AMINA	$6,1 \times 10^{-2}$	0,835	29,03	$1,2 \times 10^{-2}$	0,995	6,04
MEA	$6,8 \times 10^{-2}$	0,865	35,41	$0,9 \times 10^{-2}$	0,997	6,55
DEA	$6,9 \times 10^{-2}$	0,855	23,75	$1,6 \times 10^{-2}$	0,993	9,57
TEA	$6,3 \times 10^{-2}$	0,854	43,45	$1,7 \times 10^{-2}$	0,997	4,37
BPEI	$6,6 \times 10^{-2}$	0,869	21,70	$0,6 \times 10^{-2}$	0,994	9,76

En la Tabla 2 también se observan las constantes de las velocidades de adsorción de  $CO_2$  (k), las cuales son utilizadas para hallar la velocidad de adsorción de cada muestra. En la Figura 3 se aprecia que en los primeros minutos la tasa de adsorción para todas las muestras es máxima, presentando el siguiente orden de mayor a menor velocidad: MEA, BPEI, DEA, TEA y SIN AMINA. posteriormente, próximo al minuto 12, dicha velocidad de adsorción disminuye notablemente y se torna constante tendiendo a cero para todas las muestras. Es decir, que realmente la capacidad de adsorción máxima de cada material se da en los primeros minutos lo que determina su eficiencia con respecto al tiempo. A partir de este punto el aumento en la adsorción de  $CO_2$  es mínima con respecto a los primeros minutos.



**Figura 3.** Curvas de tasa de adsorción de las muestras de zirconia antes y después de la funcionalización con diferentes reactivos (MEA, DEA, TEA y BPEI).

La alteración de la tasa de adsorción se debe a que el parámetro  $(q_e - q_t)^2$  disminuye dado que  $q_t$  se aproxima al valor de  $q_e$  producto de que los sitios activos libres para adsorción disminuyen.

#### 4. CONCLUSIONES

La funcionalización del material a base de zirconia fue eficiente para todos los reactivos utilizados. se confirmó la presencia del grupo amino en el material debido a la aparición de las bandas correspondientes a la vibración C-N y a través del aumento del CO<sub>2</sub> capturado.

La zirconia tratada con BPEI fue la muestra con mayor captura de CO<sub>2</sub>, seguida por las muestras tratadas con MEA> DEA> TEA> SEM AMINA. Estos resultados son producto de la capacidad que tienen los diferentes grupos amino de reaccionar y propiciar la formación de carbamatos en la superficie del material.

Con el estudio cinético de la adsorción por el modelo de Langergren fue posible evaluar la aplicabilidad del modelo de pseudo segundo orden en este trabajo. Así, al hacer la comparación de los resultados de tasa de adsorción se verificó que esta es superior en los primeros 12 minutos (aproximadamente) y a partir de este punto disminuye considerablemente tendiendo a cero.

#### 5. REFERENCIAS

- [1] Chen, C. et al. Amine–silica composites for CO<sub>2</sub> capture: A short review. *Journal of Energy Chemistry*, v. 26, n. 5, p. 868–880, 2017.
- [2] Zhang, H. et al. Remarkable effect of moisture on the CO<sub>2</sub> adsorption of nano-silica supported linear and branched polyethylenimine. *Journal of CO2 Utilization*, v. 19, p. 91–99, 2017
- [3] Dos Santos, T. C.; Ronconi, C. M. Captura de CO<sub>2</sub> em materiais híbridos. *Revista Virtual de Química*, v. 6, n. 1, p. 112–130, 2014.
- [4] Santiago, R. G. Sílica mesoporosa funcionalizada com APTES para captura de CO<sub>2</sub> em cenários de pós-combustão: Um estudo em leito fixo. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2017.
- [5] Bezerra, D. P. Captura de CO<sub>2</sub> - Estudo do equilíbrio de adsorção por técnica gravimétrica com adsorventes comerciais e modificados. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2010.
- [6] Murillo, Y. S.; Giraldo, L.; Moreno, J. C. Determinación de la cinética de adsorción de 2,4-dinitrofenol en carbonizado de hueso bovino por espectrofotometría UV-Vis. *Journal of Experimental Psychology: General*, v. 136, n. 1, p. 23–42, 2007.