

Síntesis económica de sílice MCM-41 jerarquizada para una mayor adsorción de CO₂

Cost-effective synthesis of hierarchical MCM-41 silica for enhanced CO₂ adsorption

Presentación: 8 y 9 de octubre de 2024

Doctorando:

Guillermo Daniel AQUINO

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA) – Argentina.
Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Avellaneda – Argentina.
Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales (CITEMA, UTN-CIC) – Argentina.
guillermo.aquino.94@gmail.com

Directora:

Andrea Marisa PEREYRA

Codirector:

Germán Pablo BENEDICTTO

Resumen

El empleo de materiales porosos como adsorbentes de CO₂ en tecnologías de captura y almacenamiento de carbono resulta una alternativa promisoría frente al objetivo de mitigar las emisiones de este gas de efecto invernadero. Entre ellos, las sílices tipo MCM-41 resultan interesantes debido a su elevada área superficial específica y su capacidad de ser modificadas según la aplicación de interés. Uno de sus principales inconvenientes yace en el costo de las materias primas convencionales empleadas para su síntesis. En este trabajo se estudió la producción de una sílice mesoporosa tipo MCM-41 obtenida a partir de soluciones comerciales de grado industrial de muy bajo costo, modificada con grupos amino para su aplicación como adsorbente de CO₂. El material sintetizado fue caracterizado mediante SAXS, SEM, HRTEM y adsorción/desorción de N₂ a 77 K. Se observó una porosidad a diferentes escalas de longitud meso-macro (4-1000 nm), adicional a la mesoestructura hexagonal intrínseca de la MCM-41, caracterizada por una elevada superficie específica ($S_{BET} = 1134 \text{ m}^2/\text{g}$) y elevado volumen de meso y macroporos (V_P meso = 1,01 cm³/g y V_P macro = 4,70 cm³/g). Además, se observaron diferentes morfologías y canales con longitud y curvatura variables. El material funcionalizado con APTS, exhibió resultados de capacidad de adsorción ligeramente superiores a los presentes en bibliografía, alcanzando 1,28 mmol/g a 25 °C y 760 mmHg.

Palabras clave: MCM-41, reactivos industriales, porosidad jerarquizada, adsorción de CO₂

Abstract

The use of porous materials as CO₂ adsorbents in carbon capture and storage technologies is a promising alternative for mitigating emissions of this greenhouse gas. Among them, MCM-41 type silicas are particularly interesting due to their high specific surface area and their potential to be modified according to the application of interest. One of their main disadvantages is the cost of conventional reactants used in their synthesis. This work studied the production of a mesoporous MCM-41 type silica obtained from very low-cost commercial industrial-grade solutions, modified with amino groups for its application as CO₂ adsorbent. The synthesized material was characterized using SAXS, SEM, HRTEM, and N₂ adsorption/desorption at 77 K. Porosity at different meso-macro scales was observed (4-1000 nm), in addition to the

intrinsic hexagonal mesostructure of MCM-41, characterized by a high specific surface area ($S_{BET} = 1134 \text{ m}^2/\text{g}$) and a high volume of meso- and macropores ($V_P \text{ meso} = 1.01 \text{ cm}^3/\text{g}$ and $V_P \text{ macro} = 4.70 \text{ cm}^3/\text{g}$). Furthermore, different morphologies and channels with variable lengths and curvatures were observed. The material functionalized with APTS showed slightly higher adsorption capacity results than those found in the literature, reaching 1.28 mmol/g at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ and 760 mmHg .

Keywords: MCM-41, industrial reagents, hierarchical porosity, CO_2 adsorption

Introducción

El constante aumento de la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera promueve el calentamiento global, que es en la actualidad una de las principales problemáticas medioambientales (Kaithwas et al., 2012). Las tecnologías de captura y almacenamiento de carbono son alternativas promisorias para mitigar la emisión de CO_2 , las cuales han estado ganando relevancia en el ámbito científico (Hester & Harrison, 2010). Dentro de las opciones evaluadas para dicho propósito se encuentran la absorción, la adsorción, el empleo de membranas, la separación criogénica y la biofijación en algas (Thiruvengkatachari et al., 2009) (Olajire, 2018) (Olajire, 2018). La adsorción en materiales porosos representa una alternativa interesante para la captura de CO_2 dadas sus ventajas frente a otras tecnologías, tales como: bajo costo energético asociado a la regeneración del adsorbente, bajo costo de materias primas, cinéticas rápidas, bajo calor de adsorción, alta selectividad hacia el CO_2 y alta capacidad de adsorción del mismo. (Choi et al., 2009) (Sayari et al., 2011). Distintos materiales han sido propuestos como adsorbentes para este fin. Entre ellos se pueden destacar el carbón activado, las zeolitas, las sílices funcionalizadas con aminas, la sílica gel, los hidróxidos dobles laminares, los MOFs, el óxido de grafeno y adsorbentes a base de óxido de magnesio. Analizando la literatura, se observa que los esfuerzos se centran en lograr un uso más eficiente de los adsorbentes ya disponibles, buscando mejorar la capacidad de adsorción y al mismo tiempo, reducir los costos de fabricación de estos (Hussin et al., 2020).

Dentro de las sílices mesoporosas, las MCM-41 presentan propiedades adecuadas para dicha aplicación, dadas su elevada superficie específica, tamaño de poro uniforme y su química superficial, la cual le brinda la posibilidad de ser modificadas en función de la aplicación de interés. El principal inconveniente de estos materiales yace en el costo de los reactivos convencionalmente empleados en su síntesis; tetraetilortosilicato y bromuro de hexadeciltrimetilamonio.

En este trabajo se presenta la síntesis y evaluación como adsorbentes de CO_2 de sílices MCM-41 económicas, obtenidas a partir de reactivos de origen industrial y de muy bajo costo; silicato de sodio y cloruro de hexadeciltrimetilamonio en solución.

Desarrollo

1. Materiales

Los reactivos empleados en la síntesis del material incluyeron una solución de silicato de sodio industrial (27,35 % p/p SiO_2 , 8,30 % p/p Na_2O , 64,35 % p/p H_2O) de Mejorsil S.A., un agente emulsionante, humectante y limpiador de origen industrial compuesto por cloruro de hexadeciltrimetilamonio (CTAC, 48–50 % p/p), etanol (EtOH, 30–35 % p/p) y N,N-Dimetilhexadecilamina (DMHA, menos de 1 % p/p) de Meranol S.A.C.I. y ácido sulfúrico (98 %, Anedra).

En la funcionalización del material con grupos amino se empleó 3-aminopropiltrimetoxisilano (98 % APTS, Merck) y etanol absoluto (99.5 %, Anedra).

2. Síntesis de la MCM-41

La síntesis del material se realizó según lo reportado por Edler & White (1997) empleando las soluciones de origen industrial de silicato de sodio y cloruro de hexadeciltrimetilamonio como fuente de sílice y agente estructurante respectivamente (Aquino et al., 2024). La composición molar utilizada fue $1 \text{ SiO}_2 : 0,29 \text{ Na}_2\text{O} : 0,26 \text{ CTAC} : 155,3 \text{ H}_2\text{O}$. La

temperatura del medio de síntesis se reguló en 30 °C. Se aseguró la completa disolución del agente estructurante en agua destilada y posteriormente, bajo agitación, se añadió la fuente de sílice por goteo. Pasados 15 min, se ajustó el pH entre 9 y 10 empleando una solución de H₂SO₄ (20 % p/v). Luego, el medio de síntesis fue trasvasado a un reactor de acero inoxidable con recubrimiento de teflón y llevado a estufa a 100 °C por 4 días. Posteriormente, el sólido obtenido se recuperó por filtración. Se lavó con agua destilada y se llevó nuevamente a estufa a 70 °C por 24 h para remover el exceso de humedad. Por último, se eliminó el estructurante calcinando el material a 510 °C por 2 h, calentando a razón de 5 °C/min.

3. Funcionalización de la MCM-41

La funcionalización del material se realizó por medio de la metodología de “grafting” de acuerdo al procedimiento reportado por Wang (2015). Se incorporaron 0,7 g de MCM-41 en 40,83 ml de etanol absoluto. Se aseguró una buena dispersión del sólido empleando agitación magnética. Pasados 10 min se agregaron 0,12 ml de agua destilada. Posteriormente, luego de 30 min se elevó rápidamente la temperatura del medio a 70 °C y se agregaron 1,4 ml de APTS por goteo. El medio se mantuvo en condiciones de reflujo bajo agitación por 10 h. El material funcionalizado se obtuvo luego de filtrar el sólido, lavarlo con etanol absoluto y secarlo a 80 °C por 12 h.

4. Caracterización de la MCM-41 y determinación de la capacidad de adsorción de CO₂

Los experimentos de dispersión de rayos X (SAXS) fueron realizados usando un equipo modelo XEUSS 1.0, con un detector Pilatus100K y una fuente de rayos X de Cu K α 1,2 ($\lambda = 1.5419 \text{ \AA}$). Los análisis por microscopía TEM se realizaron utilizando un microscopio electrónico de transmisión Tecnai F20 G2 operado a 200 kV. Las determinaciones por microscopía electrónica de barrido (SEM) fueron realizadas utilizando dos microscopios; un Inspect S50 y un Zeis Cross Beam 340 operados a 2 kV. Los ensayos de adsorción/desorción de N₂ se realizaron utilizando un equipo Micromeritics ASAP 2020 a 77 K en un rango de presión relativa entre 0,01 y 0,99.

La capacidad de adsorción de CO₂ se analizó utilizando un sortómetro Quantachrome Autosorb iQ.

Resultados

1. Caracterización del material

El análisis por SAXS permitió constatar la presencia de cuatro señales (indexadas en la Figura 1) consistentes con la estructura hexagonal 2D (grupo p6m) correspondiente a las sílices mesoporosas MCM-41. El número de reflexiones y su definición indicaron un buen grado de ordenamiento de la estructura mesoporosa hexagonal. Adicionalmente, se pudo determinar una distancia de interporo de 4,57 nm.

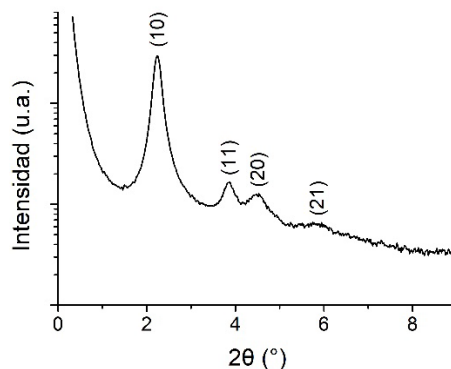


Figura 1: Patrón de difracción SAXS del material calcinado.

Las imágenes obtenidas mediante SEM mostraron diferentes morfologías y gran dispersión de tamaño de partícula. Se observaron mayoritariamente partículas con morfología irregular y topología rugosa, con presencia de cavidades huecas. Un análisis detallado permitió advertir la presencia de estructuras porosas secundarias, adicionales a la mesoporosidad de canales cilíndricos de las MCM-41. Esta porosidad se encontró conformada por una red tridimensional de partículas más

pequeñas interconectadas. Entre ellas se pudieron observar partículas esféricas que, en algunos casos de mayor tamaño, se encontraban huecas, como se puede ver en la Figura 2 (derecha).

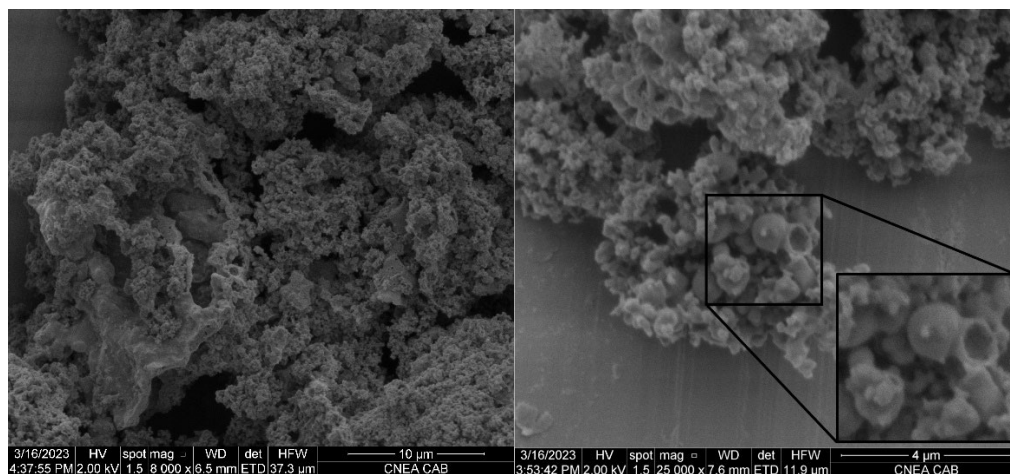


Figura 2: Imágenes SEM del material calcinado; 8000x (izquierda) y 25000x (derecha).

Las imágenes de TEM obtenidas permitieron observar los canales en arreglo hexagonal correspondientes a la mesoporosidad intrínseca de las MCM-41. Estos presentaron en mayor medida un ordenamiento de corto alcance, pudiéndose observar asimismo mesocanales curvos y, en menor medida, arreglos de mayor extensión. Las partículas exhibieron espacios huecos dentro las estructuras conformadas, con dimensiones tanto en la mesoescala (> 20 nm) como en la macroescala. Adicionalmente, se pudo observar la presencia de arreglos constituidos por partículas esféricas interconectadas, coherentes con los resultados obtenidos por SEM.

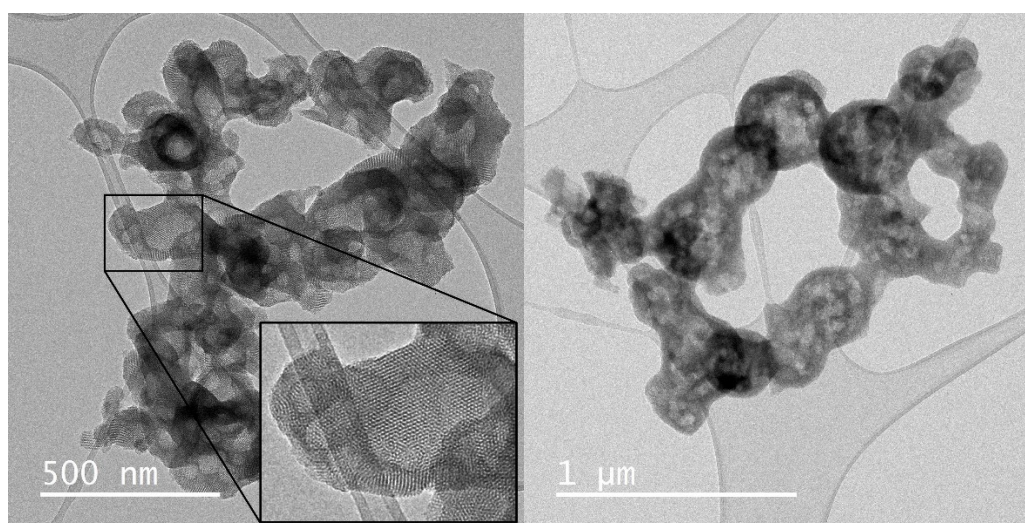


Figura 3: Imágenes TEM del material calcinado.

En la Figura 4 se muestran las isotermas de adsorción y desorción de N_2 a 77 K del material calcinado. De acuerdo con la clasificación propuesta por IUPAC (Rouquerol et al., 2014), se lo puede clasificar dentro del tipo IV, el cual es característico de materiales mesoporosos. Adicionalmente, se pudo observar la presencia de dos ciclos de histéresis. El primero, a una presión relativa alrededor de 0,35, puede clasificarse como del tipo H1 que es asociado a materiales con poros cilíndricos coherente con la mesoporosidad intrínseca de las sílices MCM-41. El segundo puede observarse a presiones relativas en el rango de 0,46 a 0,95. Este puede clasificarse dentro del tipo H4 y puede atribuirse, en este caso, a los defectos del material observados por TEM de dimensiones mayores a 20 nm comprendidos en la mesoescala que conforman parte de la mesoporosidad secundaria del material.

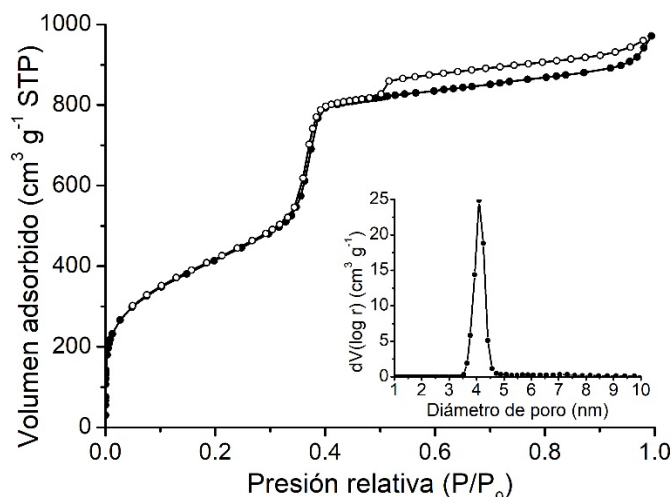


Figura 4: Isotermas de adsorción (símbolo relleno) y desorción (símbolo vacío) de N_2 a 77 K. Distribución de tamaño de poro (recuadro).

El material presentó un área superficial específica BET de $1134 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen total de mesoporos de $1,01 \text{ cm}^3/\text{g}$. El volumen de poros correspondiente a la mesoporosidad de la estructura hexagonal se estimó en $0,91 \text{ cm}^3/\text{g}$. La distribución de tamaño de poro exhibió un pico en $3,95 \text{ nm}$ y contribuciones muy minoritarias por sobre este valor. Adicionalmente, empleando los datos obtenidos por SAXS, se puede determinar un espesor de pared promedio de $0,62 \text{ nm}$.

2. Adsorción de CO_2

En la Figura 5 se muestran las isotermas de adsorción y desorción de CO_2 a 25°C del material calcinado (MCM-41) y del funcionalizado (MCM-41- NH_3). Las curvas obtenidas son semejantes a las isotermas del tipo I en la clasificación según IUPAC. Un constante aumento del volumen de CO_2 adsorbido sin cambios en la concavidad de la curva, indica en ambos casos una adsorción en monocapa (incompleta) en el rango de presión analizado. Por otro lado, la presencia de ciclos de histéresis implicaría ciertas irreversibilidades en el proceso de adsorción-desorción de CO_2 , lo cual indicaría un grado de quimisorción del adsorbato.

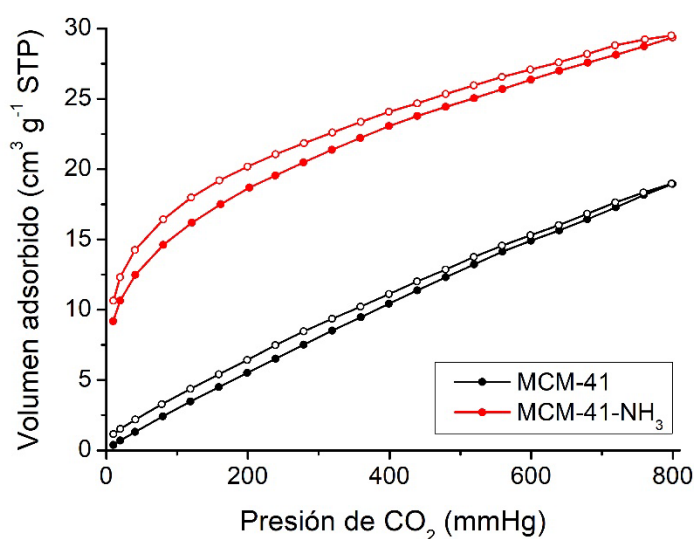


Figura 5: Isotermas de adsorción (símbolo relleno) y desorción (símbolo vacío) de CO_2 a 25°C del material calcinado (negro) y del funcionalizado (rojo).

La muestra funcionalizada exhibió un aumento significativo de la cantidad de CO_2 adsorbido en todo el rango de presión analizado, alcanzando un valor de $1,28 \text{ mmol/g}$ a 25°C y 760 mmHg de CO_2 , resultado ligeramente superior a los presentes en bibliografía para materiales similares (Aquino et al., 2023).

Conclusiones

Se comprobó la síntesis de una sílice mesoporosa MCM-41 con un alto grado de ordenamiento de la estructura hexagonal mesoporosa, propiedades texturales elevadas, partículas con diferentes morfologías y canales con longitud y curvatura variables, que dieron lugar a la formación de una estructura porosa secundaria en las escalas meso y macro, dando como resultado un material con porosidad jerarquizada. Asimismo, se logró una reducción en el costo de síntesis del orden del 80% al emplear reactivos de origen industrial en lugar de tetraetilortosilicato y bromuro de hexadeciltrimetilamonio.

El material funcionalizado con grupos 3-aminopropil presentó capacidades de adsorción de CO₂ superiores a las de la MCM-41 de partida. Asimismo, estas resultaron comparables y ligeramente superiores a los resultados previamente reportados en bibliografía. En conclusión, estas cualidades combinadas con la reducción en el costo de síntesis convierten al material en una alternativa factible y económica.

Referencias

- Aquino, G. D., Moreno, M. S., Piqueras, C. M., Benedictto, G. P. y Pereyra, A. M. (2023). Alternative Synthesis of MCM-41 Using Inexpensive Precursors for CO₂ Capture. *Inorganics*, 11(12), 480. <https://doi.org/10.3390/inorganics11120480>
- Aquino, G. D., Moreno, M. S., Benedictto, G. P. y Pereyra, A. M. (2024). Industrially compatible synthesis of MCM-41 with spatial organization at the macro-mesoscale. *Microporous and Mesoporous Materials*, 377, 113225. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2024.113225>
- Choi, S., Drese, J. H. y Jones, C. W. (2009). Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. *ChemSusChem*, 2(9), 796–854. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900036>
- Edler, K. J. y White, J. W. (1997). Further Improvements in the Long-Range Order of MCM-41 Materials. *Chemistry of Materials*, 9(5), 1226–1233. <https://doi.org/10.1021/CM9606033>
- Hester, R. E. y Harrison, R. M. (2010). *Carbon capture: sequestration and storage*. Royal Society of Chemistry.
- Hussin, F. y Aroua, M. K. (2020). Recent trends in the development of adsorption technologies for carbon dioxide capture: A brief literature and patent reviews (2014–2018). *Journal of Cleaner Production*, 253, 119707. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.119707>
- Kaithwas, A., Prasad, M., Kulshreshtha, A. y Verma, S. (2012). Industrial wastes derived solid adsorbents for CO₂ capture: A mini review. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(10), 1632–1641. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.02.011>
- Sayari, A., Belmabkhout, Y. y Serna-Guerrero, R. (2011). Flue gas treatment via CO₂ adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 760–774. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.007>
- Olajire, A. A. (2018). Recent progress on the nanoparticles-assisted greenhouse carbon dioxide conversion processes. *Journal of CO₂ Utilization*, 24, 522–547. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.02.012>
- Olajire, A. A. (2018). Synthesis chemistry of metal-organic frameworks for CO₂ capture and conversion for sustainable energy future. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 92, 570–607. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.073>
- Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G. y Sing, K. S. W. (2014). *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications: Second Edition (2nd Ed)*. Academic Press. <https://doi.org/10.1016/C2010-0-66232-8>
- Thiruvenkatachari, R., Su, S., An, H. y Yu, X. X. (2009). Post combustion CO₂ capture by carbon fibre monolithic adsorbents. *Progress in Energy and Combustion Science*, 35(5), 438–455. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2009.05.003>
- Wang, X., Chen, L. y Guo, Q. (2015). Development of hybrid amine-functionalized MCM-41 sorbents for CO₂ capture. *Chemical Engineering Journal*, 260, 573–581. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.107>